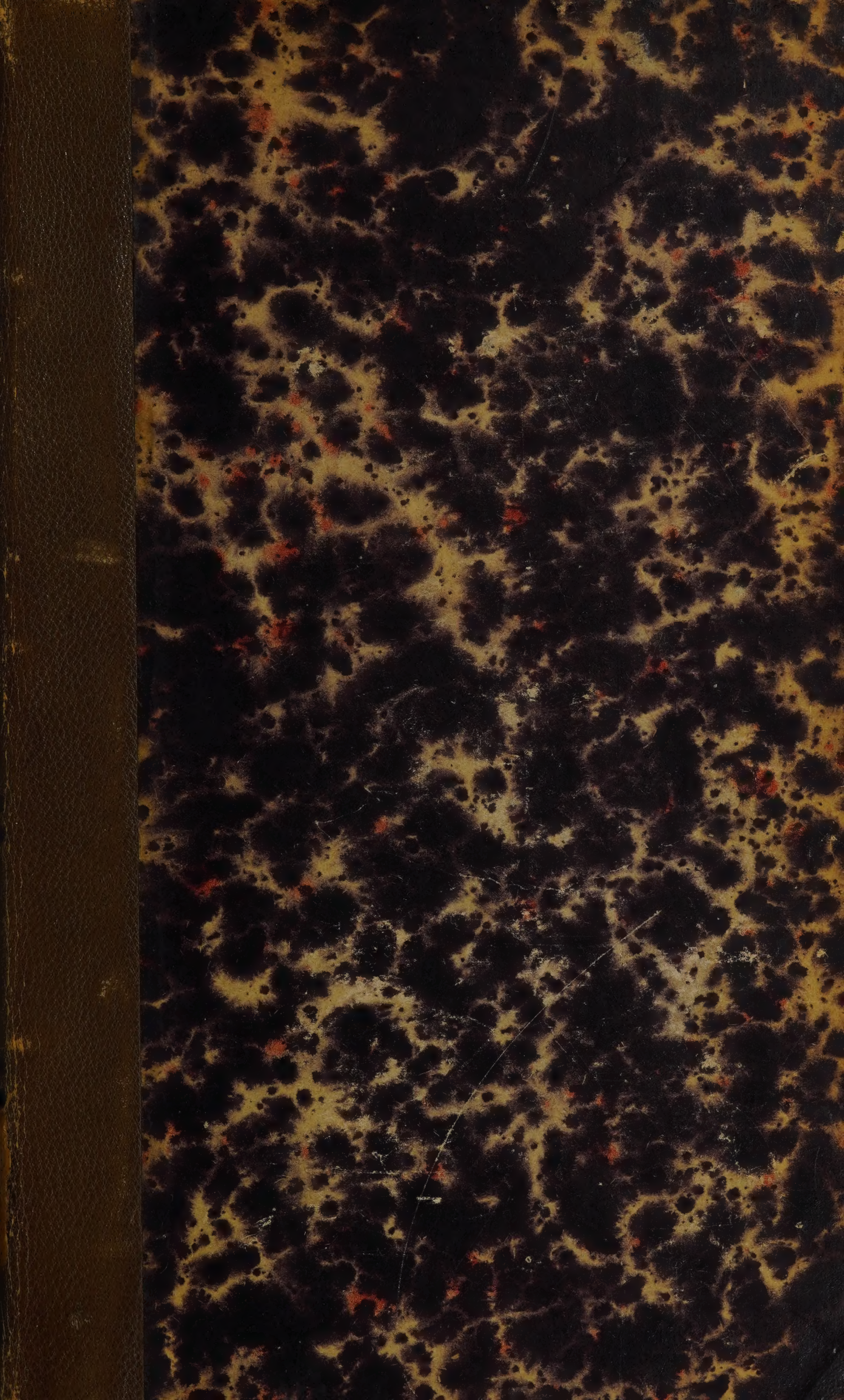


LIBRARY
Brigham Young University



GIFT OF
M. Elmer Christensen
State Chemist

540.3
L622h
1857
v.3

122005

III - VI

Handwörterbuch

der

reinen und angewandten

CHEMIE.

Mit Königlich Württembergischem allergnädigstem Privilegium.

QD
5
H236
vol. 3

Handwörterbuch

der

reinen und angewandten

CHEMIE.

In Verbindung mit mehren Gelehrten

herausgegeben

von

Dr. J. Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler.

Redigirt

von

Dr. Hermann Kolbe.

B.Y.U. LIBRARY PROVO, UTAH

Dritter Band.

122005

Mit Kupfern und in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Braunschweig,

Verlag, Druck und Papier von Friedrich Vieweg und Sohn.

1848.

B.Y.U.
LIBRARY
PROVO, UTAH

Erklärung.

Mit dem dritten Bande dieses Werkes sollen statt der Atome, wie es in den beiden ersten Bänden geschehen ist, die Aequivalente der nachstehenden Stoffe in die chemischen Formeln aufgenommen, und zur Bezeichnung derselben die durchstrichenen Buchstaben benutzt werden: Wasserstoff ~~H~~, Chlor ~~Cl~~, Brom ~~Br~~, Jod ~~I~~, Fluor ~~F~~, Cyan ~~Cy~~, Stickstoff ~~N~~, Phosphor ~~P~~, Arsenik ~~As~~, Antimon ~~Sb~~. Die Zusammensetzung der organischen Verbindungen wird in den nachfolgenden Bänden durchgehends nach den neueren Atomgewichten berechnet.

Die Redaction.

F.

Faeces s. **Excremente.** Bd. II. S. 1084.

Faecula, Satzmehl, zum Theil gleich bedeutend mit Stärke (s. Amidon). Man gewann früher für den pharmaceutischen Gebrauch aus vielen Wurzeln das darin enthaltene Stärkemehl; in der Regel blieben demselben andere in den Wurzeln enthaltene, in Wasser schwer lösliche theils bittere, theils scharfe Stoffe anhängen und veränderten daher die Wirksamkeit dieser Faecula genannten Präparate, je nach der Pflanzengattung, aus der sie bereitet worden. *V.*

Fällung, Fällungsmittel. Fällungsmittel nennt man ein jedes Agens, welches durch Aenderung der chemischen Verwandtschaft, oder in Folge von Adhäsion (Flächenanziehung) aufgelöste Stoffe aus ihren liquiden Verbindungen in fester oder flüssiger Form abscheidet. Der ausgeschiedene Körper heifst Niederschlag, Präcipitat, gleichviel ob er sich zu Boden setzt, oder specifisch leichter ist, als die Flüssigkeit, worin er entsteht.

Bekannte Fällungsmittel für Kalk und Baryt sind Auflösungen schwefelsaurer oder kohlensaurer Salze, für Silber Salzsäure etc. Je nachdem die Barytlösung zu der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit, oder diese zu jener hinzugefügt wird, heifst bald das eine, bald das andere, Fällungsmittel und zwar stets diejenige Flüssigkeit, welche in die andere eingetragen wird. In der Regel ist es für das Resultat der Fällung bedeutungslos, ob man die Flüssigkeit *A* in die Flüssigkeit *B*, oder *B* in *A* einträgt, in einzelnen Fällen bilden sich jedoch verschiedene Producte. So entsteht durch Fällung eines Kupferoxydsalzes mit Ferrocyankalium ein Niederschlag von Ferrocyankupfer; wenn man aber umgekehrt die Kupferlösung tropfenweise unter Umrühren in das Ferrocyankalium giefst, so ist der braunrothe Niederschlag ein Doppelsalz von Ferrocyankalium mit Ferrocyankupfer.

Welchen Einfluss viele andere Umstände auf die Beschaffenheit der Niederschläge haben, wie sehr z. B. die Farbennüance des Chromgelbs von der Temperatur des Fällungsmittels wie der zu fällenden Flüssigkeit und davon abhängig ist, ob sie mehr oder weniger sauer sind u. s. w., ist in der Färberei wohl bekannt.

Die Wirkungsweise der Fällungsmittel kann eine sehr mannichfaltige seyn.

Niederschläge können, wie in dem obigen Falle, durch doppelte Zersetzung oder durch directe Verbindung des Fällungsmittels mit der zu fällenden Substanz, ferner durch Entziehung des Lösungsmittels, durch galvanische Action u. a. m. hervorgebracht werden. Bekannte Beispiele der Art liefern die Fällungen von Bleisalzen durch Schwefelwasserstoff, von Kalk durch Kohlensäure, die Ausscheidung von Eisenoxydhydrat aus seinen sauren Lösungen durch kohlensauren Baryt, die Präcipitation von basischem Antimonchlorid oder von Camphor aus dessen weingeistiger Lösung durch Wasser, die Fällung der Kieselerde aus einer gesättigten alkalischen Lösung durch Säuren, der Niederschlag von metallischem Kupfer auf Eisen, oder die Abscheidung von regulinischem Blei, wenn man Schwefelblei mit Eisen zusammenschmilzt u. s. w.

Häufig entstehen Niederschläge durch bloſse Störung oder Aenderung der chemischen Verwandtschaft, ohne dass eine fällende Substanz hinzukommt, z. B. durch Wärme, wenn essigsaures Eisenoxyd zum Kochen erhitzt wird. In diesem Falle kann die Wärme als Fällungsmittel betrachtet werden.

Eine andere Art der Präcipitation, welcher groſse Gebirgsmassen ihre Entstehung verdanken, die Ablagerung des Kalktuffs, wird durch Verdunstung der Kohlensäure bewirkt, welche den kohlensauren Kalk im Wasser gelöst hält.

In der Geologie nennt man auch die sich aus dem Wasser absetzenden Thon- und Sandlager Niederschläge, welche ursprünglich nicht aufgelöst, sondern darin nur aufgeschlämmt waren.

Fällungsmittel eigenthümlicher Art bilden poröse Körper, namentlich Thierkohle, insofern sie durch Flächenanziehung wirken. Bekannte hieher gehörige Erscheinungen sind das Entfärben des rothen Weins, das Entfuseln (s. d. Art.) des Spiritus, die Reinigung des Rohzuckers etc. Vrgl. den Art. Kohle.

Je nach dem Ansehen und der äuſseren Beschaffenheit der Niederschläge unterscheidet man pulverige (kohlensaurer Kalk, kohlensaures Bleioxyd), krystallinische (oxalsaurer Kalk, Weinstein), flockige (Eisenoxydhydrat), käsige (Chlorsilber) und gelatinöse Niederschläge (Kieselsäurehydrat). Sehr schwache Niederschläge, die sich erst nach langer Zeit zu Boden setzen, bewirken eine Trübung.

Manche Niederschläge, namentlich die krystallinischen, besitzen die Eigenthümlichkeit, beim Zusammenmischen der betreffenden Flüssigkeiten nicht sogleich zu erscheinen, besonders wenn diese verdünnt sind. Ihre Abscheidung lässt sich aber, wie vom zweifach-weinsauren Kali u. s. w. bekannt ist, durch Schütteln und starke Bewegung der Flüssigkeit beschleunigen. Andere Körper wie Chlorsilber, wenn es aus verdünnten Lösungen präcipitirt wird, und schwefelsaurer Baryt pflegen sich in einem so fein vertheilten Zustande niederzuschlagen, dass, wenn man sie unmittelbar filtrirt, die Flüssigkeit milchig durch's Filter geht. Diesem Uebelstande kann auf die eine oder andere Weise leicht vorgebeugt werden. Gewöhnlich genügt es, die trübe Flüssigkeit, besonders an einem warmen Orte eine Zeit lang ruhig stehen zu lassen. Beim Chlorsilber bedarf es nur einer starken Bewegung mit einem Glasstabe, damit die kleinen Partikel zu einem käsigen Niederschlage sich vereinigen. Andere Körper wollen heiſs, schwefelsaurer Baryt auſserdem aus einer salzsäurereichen Auflösung gefällt seyn.

Ueber die ungleiche Form der Niederschläge sind von Harting[1]) Beobachtungen gemacht, deren Resultate wir im Folgenden kurz zusammenfassen. Es giebt nach ihm vier Hauptformen, welche als die Elementarformen der mikroskopischen unorganischen festen Theilchen zu betrachten sind, nämlich die krystallinische, moleculäre, durchscheinend häutige und gelatinöse Form. Alle übrigen Formen lassen sich aus jenen herleiten, und entstehen theils durch Vermischung der primären Formen, theils (bei starker Concentration der sich präcipitirenden Flüssigkeiten) durch Aufeinanderhäufung der kleinsten Theilchen.

Die krystallinische Form, welche beim schwefelsauren Kalk, phosphorsauren Bleioxyd vorkommt, ist die seltenere. Erhöhung der Temperatur befördert immer die Neigung, krystallinische Niederschläge zu bilden, und die Krystalle in denselben werden um so gröſser, je concentrirter die Lösungen sind.

Bei der moleculären Form, welche durch Eisenvitriol präcipitirtes Gold oder Quecksilberoxyd, aus Sublimat durch Aetzkali gefällt, annehmen, ist schwer zu entscheiden, welche Gestalt die kleinsten Partikel besitzen. Mitunter scheinen sie kugelförmig zu seyn. Man nimmt in der Regel kleine rundliche Theile wahr, deren Durchmesser selten mehr als $^1/_{1000}$ Millimeter beträgt. Sie besitzen groſse Neigung, sich zu Flocken zu vereinigen, oder Lamellen zu bilden.

Die durchscheinend häutige Form zeigt sich beim Eisenoxydulhydrat, welches aus Eisenvitriollösung durch Kali niedergeschlagen wird, ferner bei dem Berlinerblau, dem Ferrocyanquecksilber und kohlensauren Kalke, aus concentrirter Chlorcalciumlösung durch kohlensaures Kali gefällt. Die häutigen Niederschläge sind unmittelbar nach ihrer Bildung vollkommen durchscheinend, aber bald fangen sie an sich zu verändern, werden trübe und es bilden sich durch Vereinigung sehr kleiner, wenig zusammenhängender Theile, Molecüle, wobei das Häutchen selbst merklich dünner und lockerer wird. Solche Niederschläge bildet durch Kali gefälltes Eisenoxydhydrat oder mit Ammoniak präcipitirtes Zinkoxydhydrat. Harting nennt diese Form die häutig moleculäre Form.

Die gelatinöse Form, welche bei der Thonerde und der aus Kieselfluorwasserstoffsäure sich abscheidenden Kieselerde beobachtet wird, steht der häutigen sehr nahe; aber es lässt sich in diesen durchsichtigen Niederschlägen keine Bildung von Molecülen wahrnehmen, sie erleiden überhaupt keine Veränderung.

Wie die häutig moleculären Niederschläge, so ist auch die flockige und lamelläre Form eine secundäre. Sie entsteht durch Vereinigung der Molecüle in einem moleculären Niederschlage oder beim Uebergange der häutigen Form in die moleculare.

Tertiärer Bildung endlich ist die granulöse Form der Niederschläge. Die Granulirung findet gewöhnlich im Inneren der Flocken Statt und entsteht durch Vereinigung von mehreren Molecülen. Die Körner sind kugelförmig, ellipsoidisch oder auch unregelmäſsig, mitunter haben sie einen Kern[2]). *H. K.*

---

[1]) Bulletin des sc. phys. et nat. en Neerlande, 1840 p. 287, Berzelius, Jahresbericht, XXII., S. 33.

[2]) Andere Untersuchungen über diesen Gegenstand von Link und Marchand finden sich in Poggd. Ann. der Phys. Bd. XXXXVI. S. 258. und Journ. für prakt. Chem. Bd. XXIII. S. 460.

Färberei. (Färbekunst). Die Färberei beschäftigt sich damit, Farben auf Faserstoffe, hauptsächlich auf Wolle, Seide, Baumwolle und Leinen und auf die daraus gewebten Zeuge zu befestigen. Diese Kunst beruht auf chemischen Gesetzen, welche jedoch keineswegs überall in's Klare gebracht sind. Ohne hier in das Nähere des technischen Verfahrens einzutreten, wollen wir die allgemeinen chemischen Grundsätze, auf welchen dasselbe beruht, entwickeln und dann den zur Darstellung der Farben zu befolgenden Gang im Allgemeinen darlegen.

I. Allgemeine chemische Grundsätze der Färberei.

Die Färberei unterscheidet sich durch die Art, wie sie die Farben aufträgt, wesentlich vom Anstreichen und Malen, wenn schon in beiden Arbeiten viele gleiche Farbestoffe angewandt werden. Beim Anstreichen mit Malerfarben wird die Oberfläche eines Körpers mit dem schon fertig gebildeten Pigmente überzogen und diese Farbe haftet nur durch Adhäsion. In der Färberei dagegen muss das Pigment erst auf und in der zu färbenden Faser diejenige Eigenschaft erhalten, durch welche es zu seinem Zwecke geeignet wird; es muss nämlich im aufgelösten Zustande applicirt und erst auf und in der Faser in unlöslichen Zustand übergeführt werden uud muss in diesem Zustande Affinität zur thierischen und vegetabilischen Faser haben.

Dieses ist der Grundbegriff der ganzen Operation. Hiermit ist zugleich die Reihe der möglicher Weise hier anwendbaren natürlichen Farbstoffe umschrieben.

Die **Farbstoffe** sind theils mineralischen, theils vegetabilischen, theils animalischen Ursprungs.

Die zahlreichen Pigmente unorganischen Ursprungs, fast durchgehends ausgezeichnet durch den Glanz, die Tiefe und die Dauerhaftigkeit ihrer Farben, sind wichtiger für die Malerei als für die Färberei, denn nur wenige besitzen diejenigen Eigenschaften, welche sie in der Färberei anwendbar machen, d. h. Affinität zur Faser und Auflöslichkeit in hier geeigneten Mitteln. Von animalischen Farbstoffen war früher der Purpursaft mehrerer Schnecken, besonders der *Purpura patula*, im Gebrauch, später der Kermes, *Coccus ilicis*, und der polnische Kermes, *Porphyrophora polonica*, jetzt fast allein noch die ächte Cochenille, *Coccus cacti*, und die Secretion der Gummischildlaus, *Coccus lacca*. Bei weitem die wichtigsten für die Färberei sind die vegetabilischen Farbstoffe. Ihre Zahl ist sehr grofs. Sie kommen in allen Theilen der Pflanzen vor, in Wurzeln, Bast, Rinden, Holz, Stengeln, Blättern, Blüthen u. s. w. Sie sind von Natur theils roth, theils blau, theils grün, in grofser Menge gelb, andere falb und braun, selten dunkel bis zum Schwarzen. In ihren chemischen Beschaffenheiten weichen sie sehr von einander ab, sie bilden keine eigene Gattung von bestimmtem Charakter, wie z. B. die Fette, die Zuckerarten u. a. Gemeinsam ist ihnen nur, dass sie eben den färbenden Stoff des Theils der Pflanze ausmachen, worin sie vorkommen. Die mehrsten sind im Wasser löslich, andere, den Harzen ähnlich, nur in Weingeist. Die mehrsten sind stickstofffrei, andere stickstoffhaltig; einige sind sehr reich an Kohlenstoff, andere enthalten kaum mehr als die Holzfaser. Wenige lassen sich unzersetzt sublimiren, wie das Indigoblau, das Krapproth. Einige verhalten sich gegen Basen als Säuren, andere sind unstreitig indifferent (Carthamin, Alkannaroth), ohne doch deshalb der Affinität

zur Faser zu entbehren. Viele sind in reinem Zustande noch nicht dargestellt worden. Es ist längst bekannt, dass viele Pflanzen zu gleicher Zeit verschiedene Pigmente enthalten; ebenso, dass organische Farbstoffe unter den atmosphärischen Einflüssen sich in ihrer Färbung auffallend verändern und aus einem lichter gefärbten Zustande in einen dunkler gefärbten übergehen. Durch die Untersuchungen Chevreul's über Morin und Moreïn und die auf gleichem Wege über viele andere Farbstoffe ausgebreiteten Arbeiten neuerer Chemiker sind die verschiedenen Pigmente in derselben Pflanze als Modificationen desselben Stoffes, als Producte der Entwickelung und Selbszersetzung, erkannt worden. Es geschieht diese Entwickelung zunächst in der lebenden Pflanze, welche deshalb ihr Pigment auf verschiedenen Entwickelungsstufen enthalten kann. Die Wurzel der jungen Krapppflanze ist noch arm an Krapproth und Krapppurpur, die sich erst in der zwei- und dreijährigen Pflanze anhäufen. In den Nerineen und Indigoferen geht das Indigoweifs in den Blättern schon zum Theil in Indigoblau über, und färbt diese blaugrün. Diese Veränderung geht aber fort auch nach dem Absterben der Pflanze; sie zeigt sich in dem geschnittenen Holze (die gelbrothe Farbe eines frisch angehauenen Blauholzscheites geht an der Luft in Roth, Purpur, zuletzt in Schwarzbraun über), in der gemahlenen Wurzel (das anfangs gelbliche Krapppulver wird durch mehrjähriges Liegen röther, d. h. reicher an Krapproth und Krapppurpur, weiter hinaus verschlechtert es sich durch Ueberhandnahme des Krappbrauns auf Kosten jener). Diese Selbstzersetzung der Pigmente tritt besonders hervor in ihren Auflösungen, zumal beim Kochen derselben; sie wird befördert durch die Gegenwart stickstoffhaltiger Körper (im Krapppulver z. B. und in der Alkannawurzel) und durch Alkalien, besonders durch Ammoniak. Aus diesem an einer Reihe von Farbstoffen erwiesenen Verhalten hat Preifser[1]) den Schluss gezogen, dass alle organische Farbstoffe Modificationen und zwar Oxydationsstufen ursprünglich farbloser Verbindungen seyen, welche er durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Bleiverbindungen dieser Pigmente wirklich dargestellt zu haben angiebt. Dass hiermit auf einfache und schöne Weise der chemische Charakter aller Farbstoffe unter einen theoretischen Gesichtspunkt zusammengefasst ist, mag Ursache des allgemeinen Beifalls seyn, der dieser Ansicht gezollt wurde. Sie ist in mehrere Compendien übergegangen (Dumas); aber leider hat die Wiederholung der Versuche die Angaben, auf welche Preifser seine Theorie stützte, nicht bestätigt[2]). Es lassen sich auf dem von ihm angegebenen Wege die Farbstoffe nicht rein und wenn auch einzelne in farblosen Modificationen, doch nicht alle und nicht in fester Gestalt darstellen; auch kann die fortgehende Veränderung der Farbstoffe, ihre Entwickelung in der Pflanze und ihre Selbstentmischung im zubereiteten und aufgelösten Zustande, nicht für alle gleichmäfsig als Oxydation gefasst werden, vielmehr wird die Bildung der Extractabsätze, der Uebergang des Indigoweifs in Blau durch Wasserstoffabgabe, des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure, des Gerbstoffs in Gallussäure und

---

[1]) Journ. de pharm. et de chim. 3te série V.

[2]) Siehe Arppe über die Cochenille. — Ann. d. Chem. u. Pharm. v. Liebig LV. S. 101. und Warren de la Rue über den gleichen Farbstoff. Ebendaselbst LXIV. S. I. — Schlieper über den Saflor. LVIII. S. 357. — Bolley über Preifser's Versuche LXII. S. 129.

Kohlensäure u. s. w. Analogien bieten zur Erklärung dieser Veränderungen, welche zusammen die verschiedenen Acte im Verwesungsprocess der Farbstoffe ausmachen. Für den Färber aber ist die Kenntniss dieser Thatsachen vom gröfsten Belange. Denn seine Kunst besteht eben darin, dieser chemischen Veränderungen in der Constitution und somit auch in der Nüance der Farbstoffe Meister zu werden. Je nachdem er es braucht, wird er sie bald befördern, entweder um in den Farbmaterialien eine intensivere Farbe sich entwickeln zu lassen (Netzen des gemahlenen Campecheholzes, Gähren der Rothholzbrühen) oder um die auf dem Zeug schon applicirte Farbe weiter abzudunkeln (Blau aus der Indigoküpe, Bräunung der Catechufarben durch Chromsäure), bald wird er sie hemmen und das Pigment mit der Faser so verbinden, dass keine weitere Selbstentmischung mehr stattfinde (türkischrothgefärbte Baumwolle darf nicht an der Luft braun werden, wie das Krapppulver, aus dem sie gefärbt worden ist). Er erreicht dieses einerseits durch Entfernung der disponirenden Ursachen, andererseits durch Anwendung der Beizen, d. h. durch Verbindung des Farbstoffes mit Salzbasen und mit der Faser. Denn die unbeständigsten Pigmente (z. B. das Gelb des Saflors), welche in ihrem einfachen Lösungsmittel, Wasser oder Weingeist, so rasch sich zersetzen, dass eine Analyse derselben fast unmöglich wird, widerstehen den zersetzenden Einflüssen der Luft, wenn sie z. B. an Thonerde oder Bleioxyd gebunden sind. Da aber wiederum andere Basen die weitere Zersetzung auch des auf dem Zeuge fixirten Farbstoffes befördern (z. B. Kupfersalze für's Blauholzpigment), so ist einleuchtend, dass die nähere Erforschung aller dieser Wechselbezüge für die Färberei von grofser Wichtigkeit ist. Die Wissenschaft hat also der Technik noch Vieles vorzuarbeiten, und die Kunst wird ihre Vollkommenheit und Sicherheit nicht erreichen, bis die chemische Analyse die Natur der Farbstoffe auf jeder Entwickelungsstufe kennen gelehrt hat, im reinen Zustande sowohl wie in den Verbindungen mit den als Beizen anwendbaren Salzbasen.

Zur Verwendung in der Färberei können auch unter den vegetabilischen Pigmenten diejenigen nicht mitzählen, welche in den hier anwendbaren Auflösungsmitteln nicht löslich sind, also nicht das Blattgrün, nicht die schwarze Farbe des Ebenholzes und vieler Kryptogamen. Denn für den Gebrauch der Färberei geschieht die Auflösung der Pigmente aus den natürlichen Farbmaterialien im Wasser, ausnahmsweise bei wenigen in verdünnten Säuren oder Alkalien oder in Weingeist. Sie wird durch Infusion, durch die hydraulische Extractionspresse, durch Abkochen, oft mittelst eingeleiteten Dampfes, bereitet. Die fabrikmäfsige Darstellung dieser Auszüge in trockener, teigförmiger und flüssiger Gestalt beschäftigt in neuerer Zeit grofse Etablissements, da diese concentrirten Extracte in der Wollen- und Seidendruckerei vorzugsweise angewandt werden.

Dieser Auszug (Farbbrühe) enthält das Pigment in Verbindung mit seinem Auflösungsmittel und daneben noch alle anderen in diesem Medium auflöslichen Stoffe des Farbmaterials, also Gummi, Extractivstoffe u. s. w. Die chemische Verbindung des Pigments mit dem Auflösungsmittel ist schwach und wird durch alle Körper, welche eine stärkere Anziehung zu demselben haben, leicht wieder aufgehoben. Wie die Kohle rothen Wein und Blauholzabsud entfärbt und das Pigment unverändert in sich aufnimmt, so hat auch die vegetabilische,

mehr aber noch die animalische Faser Neigung, sich unmittelbar mit den Pigmenten zu verbinden. Doch ist eine solche durch Digestion der Faser in der Auflösung des Pigments entstehende Färbung so lose, dass sie durch wiederholte Behandlung mit dem gleichen Auflösungsmittel, besonders warm, wieder aufgehoben, also die Farbe des Blauholzes, des schwefelsauren Indigo's, des in Oxalsäure gelösten Berlinerblau's durch Waschen mit warmem Wasser, die Farbe der Alkannawurzel durch Behandlung mit Weingeist von der Faser wieder weggenommen werden kann. Dann erst heifst der Stoff wirklich gefärbt, wenn das in der Farbbrühe aufgelösete Pigment während seiner Verbindung mit dem Stoff eine solche Veränderung erleidet, dass es in seinem vorigen Auflösungsmittel unauflöslich wird. Die erzeugte Farbe heifst um so mehr eine ächte, je mehr die Verbindung dieses veränderten Pigments mit der Faser auch noch anderweitigen Auflösungsmitteln, insbesondere den sauren und alkalischen, und den Einflüssen von Licht und Luft widersteht. Ganz ächt ist freilich keine Farbe. Alle vegetabilischen Pigmente weichen der Einwirkung des Chlors, Mineralfarben den Säuren oder Alkalien, das solide Indigoblau verschwindet, wenn es längere Zeit dem Lichte ausgesetzt wird. Ueberhaupt lässt sich eine bestimmte Grenzlinie zwischen falschen, halb ächten und ganz ächten Farben nicht ziehen.

Die zum Färben nöthige Unauflöslichkeit des Pigments wird auf der Faser hervorgebracht

1) Durch Hinwegnahme des Auflösungsmittels. Hierunter ist aber nicht die blofse Abdunstung des Wassers verstanden, wenn das zurückbleibende Pigment sich durch erneuerte Behandlung mit Wasser wieder lösen lässt; sondern nur die Hinwegnahme des Auflösungsmittels solcher Farbstoffe, welche nicht in Wasser, sondern nur in Säuren oder Alkalien löslich sind. Dieser einfache Weg findet also nur beschränkte Anwendung. So fixiren sich Farbstoffe, welche in Ammoniak löslich sind und in Wasser unlöslich, durch blofse Verdunstung des Ammoniaks. Kupferoxydammoniak aufgedruckt giebt eine schöne hellblaue Farbe, wenn durch Verflüchtigung des Ammoniaks während des Trocknens Kupferoxydhydrat oder drittelschwefelsaures Kupferoxyd auf der Faser zurückbleibt. Auf gleiche Weise wird ein schönes Dunkelbraun durch Aufdruck der löslichen Verbindung von Kupferammoniak mit Catechupigment und Verdampfen des Ammoniaks erzeugt. Auch das Färben mit dem rothen Pigment des Saflors, *Carthamus tinctorius,* geschieht einfach durch Wegnahme des Auflösungsmittels. Ist aus dem Saflor durch Waschen mit reinem oder besser mit angesäuertem Wasser das gelbe Pigment weggeschwemmt, dann durch Alkalien das rothe aufgelöst worden, so wird durch Zusatz von Säuren das alkalische Auflösungsmittel neutralisirt und das ausgeschiedene Pigment verbindet sich, wenn es im Moment der Fällung Baumwolle oder Seide vorfindet, mit dieser. Aehnlich ist ferner der Vorgang bei Fixirung der Metalloxyde, wenn ihr Auflösungsmittel, die Säure, durch ein Alkali weggenommen wird; jedoch kann hier die Färbung nicht, wie beim Saflorrosa, so geschehen, dass das Alkali unmittelbar in die Salzlösung geschüttet wird, in welcher sich zugleich das zu färbende Zeug befindet. Der Niederschlag der Metalloxyde ist zu schwer und massenhaft, als dass er in die feinen Zwischenräume der Faser eindringen könnte; die Cohäsion seiner Theile würde die geringe Affinität der Faser zum

Oxyde überwiegen. Hier muss also der zu färbende Stoff zuerst von der Metalllösung durchtränkt und dann in ein anderes alkalisches Bad gebracht werden. So Mineralblau aus Kupfervitriol und Kalkbädern, Nanking aus Eisenoxydlösungen und Pottasche oder Sodabädern.

2) Ein zweites Mittel zur Ueberführung des gelösten Pigments in einen unlöslichen Zustand und Fixirung desselben auf der Faser ist die unter dem Einflusse der Luft stattfindeude Veränderung des Pigments, die man kurz die Oxydation desselben nennen kann. Wird das Zeug mit der Auflösung eines Metallsalzes getränkt, dessen Base in eine höhere Oxydationsstufe überzugehen im Stande ist, so wird sich durch die bloſse Oxydation an der Luft auf der Faser ein unlösliches basisches Oxydsalz bilden. Durch Vereinigung dieses zweiten mit obigem ersten Wege werden die soliden Rost- und Bisterfarben erzeugt. Das Auflösungsmittel des Eisenoxyduls und des Manganoxyduls wird durch Alkalien weggenommen und der Oxydulniederschlag auf dem Zeug mittelst der Luft oder durch Mitanwendung von Chlor oder doppelt-chromsaurem Kali in Oxydhydrat übergeführt.

Hierher gehören ferner sehr viele vegetabilische Farbstoffe, in denen Gerbsäure einen Hauptbestandtheil ausmacht. Hat eine wässerige oder alkalische Lösung derselben den Stoff durchdrungen, so verändert sich das Pigment an der Luft, wird dunkelbraun und im Wasser unlöslich, so dass es jetzt von der Faser nicht mehr ganz durch Auswaschen entfernt werden kann. Da jedoch diese Oxydation, wenn sie nur durch den Sauerstoff der Luft geschehen soll, langsam und nicht an allen Stellen gleichmäſsig vor sich geht, so muss zur Darstellung satter und egaler Farben auf diesem Wege noch zu kräftiger einwirkenden Oxydationsmitteln gegriffen werden. Vor allen leistet hierzu das doppelt-chromsaure Kali treffliche Dienste. Durch seine Einwirkung auf die gerbsäurehaltigen Pigmente werden diese höher oxydirt, dunkler gefärbt, unlöslich, während es selbst in Chromoxyd zersetzt wird. So lassen sich auf sehr einfachem Wege mannichfache Farbeniederschläge auf dem Zeuge fixiren, welche auſser dem veränderten Pflanzenpigmente zugleich noch Chromoxyd und, wenn Chromsäure im Ueberschuss angewandt wurde, auch noch braunes chromsaures Chromoxyd enthalten und welche den Vorzug groſser Aechtheit haben und den, dass sie sehr egal ausfallen. Diese gegenseitige Einwirkung zwischen Farbstoff und doppelt-chromsaurem Kali geht besonders rasch und kräftig bei Erlenrinde und Catechu, weshalb jetzt auch allgemein dieser Weg zur Darstellung mehrerer brauner Nüancen eingeschlagen wird. Bei Farbstoffen, wo der Gerbstoff nicht wie bei Catechu, Erlenrinde u. s. w. der Haupttheil des Färbenden, sondern nur gleichsam das Begleitende ist, z. B. Quercitron, besonders aber bei den flüchtigen Pigmenten der Rothhölzer, ist die Färbung mittelst Oxydation durch Chromsäure nicht anwendbar, theils weil die dadurch hervorgebrachten Nüancen trüb und unschön sind, theils weil sie gern mager ausfallen; denn es ist schwer, das richtige Verhältniss zwischen dem Pigmente und dem doppelt-chromsauren Kali zu treffen; ein Ueberschuss des letzteren wirkt gänzlich zerstörend auf die Farbe. Bis jetzt hat, auſser dem oben angeführten Braun, nur das Schwarz aus Blauholz und chromsaurem Kali Anwendung im Groſsen gefunden.

Eine analoge Erscheinung mit der Fixirung der Pigmente durch Oxydation findet Statt beim Färben in der Indigoküpe. Das aus dem

Indigoblau durch Aufnahme von 1 Aeq. Wasserstoff, in der warmen Küpe mittelst Gährung, in der kalten Küpe mittelst des Eisenvitriols, dargestellte und in der alkalischen Flüssigkeit gelöste Indigoweifs hat eine grofse Verwandtschaft zur animalischen wie zur vegetabilischen Faser und verbindet sich mit ihr in einer Menge, die mit der Stärke der Küpe und mit der Zeit, welche das Zeug in der Küpe zubringt, in geradem Verhältniss steht. Diese Verbindung wird aber erst dadurch fest, dass das aus der Küpe gelb herauskommende Zeug der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird, so dass das Indigoweifs auf und in der Faser vergrünt, d. h. durch Abgabe des Wasserstoffäquivalents und Wasserbildung in Indigoblau übergeht, welches jetzt durch das frühere Auflösungsmittel nicht mehr weggewaschen wird.

3) Wird das mit einer Salzlösung getränkte Zeug in eine andere Salzlösung gebracht, oder eine solche aufgedruckt, durch deren doppelte Zersetzung eine unlösliche Verbindung entsteht, so kann diese hiermit auf dem Faden fixirt werden. Auf diesem Wege wird das lebhafteste Blau auf Wolle, Seide und Baumwolle erzeugt durch die Einwirkung des mit einer Säure versetzten eisenblausauren Kalis auf das mit Eisenoxyd getränkte Zeug. So das glänzendste Gelb auf Baumwolle durch Zersetzung von essigsaurem oder salpetersaurem Blei durch doppelt-chromsaures Kali. Auf gleiche Weise hat man längere Zeit das sogenannte Scheel'sche Grün auf Baumwolle fixirt durch wechselnde Behandlung mit Kupfervitriol oder besser noch Kupferammoniak und arsenigsaurem Kali. Auch ein brauchbares Braun lässt sich durch doppelte Zersetzung aus eisenblausaurem Kali oder chromsaurem Kali und Kupferoxydammoniak darstellen.

4) Das letzte und das hauptsächlichste Mittel, durch welches die Ueberführung des Pigments aus dem aufgelösten Zustande in einen unauflöslichen und seine Fixirung auf der Faser bewirkt wird, ist das Beizen. Die animalische und die vegetabilische Faser übt Anziehung zu gewissen Salzen, besonders einigen basischen so, dass sie das neutrale Salz zu scheiden und einen Theil desselben als basisches Salz mit sich zu verbinden vermag. Ferner bewirken viele organische Farbstoffe in Salzlösungen Niederschläge durch Bildung eines sauren löslichen und eines basischen unlöslichen oder schwerlöslichen Doppelsalzes, worin der Farbstoff mit eintritt, in jenem die Rolle der Basis, in diesem die einer Säure übernehmend. Durch diese dreifache gegenseitige Einwirkung des Pigments, des Salzes und der Faser erhält der Färber, was er sucht, nämlich die Verbindung der Faser mit dem Farbstoffe, in Form eines unlöslichen oder schwerlöslichen und zugleich durch die atmosphärischen Einflüsse weniger veränderlichen Doppelsalzes der pigmentsauren Basis und des Salzes. Das Nähere dieses Processes und der dabei concurrirenden Umstände ist in unserem früheren Artikel »Beizen« entwickelt worden, auf welchen wir verweisen. Hier fügen wir nur noch bei, dass die meisten Farbstoffe organischen Ursprungs nur mittelst der Beizen zum Färben anwendbar werden. Selbst viele derjenigen, welche durch Oxydation unlöslich werden, liefern eine gehörig fette und genährte Farbe nur durch Mitanwendung geeigneter Beizmittel. So werden z. B. für die verschiedenen Nüancen, welche Eichenlohe, Sumach und Catechu mit Chromsäure geben, überdem noch oft Alaun, besonders Kupfervitriol, und für dunkele Nüancen auch Eisensalze mitangewandt.

Dies sind die vier chemischen Processe, auf welchen das Färben, d. h. das Ueberführen eines aufgelösten Pigments in unlöslichen Zustand in und auf der Faser beruht. Die zwei ersten dieser Processe finden Statt sowohl bei Pigmenten organischen als unorganischen Ursprungs, der dritte hat seine Anwendung nur bei Mineralfarben, der vierte nur bei organischen Pigmenten.

Bankroft theilte alle Farbstoffe nach ihrem Verhalten, ich mögte sagen, nach ihrem Verwandtschaftsgrade zur Faser in substantive und adjective. Jene sollten durch eigene Verwandtschaft zum Zeug ohne weitere Zwischenmittel färben; bei den adjectiven sollte nur durch Beihülfe anderer Substanzen die Färbung erfolgen. Zu den substantiven rechnete er alle mineralischen Farbstoffe und von vegetabilischen hauptsächlich den Indigo, die Curcuma, den Orleans, Saflor; adjective waren ihm die übrigen animalischen und vegetabilischen Ursprungs. Diese Unterscheidung ist, wie so vieles Andere, aus dem Werke des verdienstvollen Bankroft's nachgeschrieben und bis jetzt in allen, das Theoretische der Färberei behandelnden Schriften beibehalten worden, obschon sie, wie obige Darlegung zeigt, weder theoretisch begründet, noch praktisch von einigem Werthe ist. Alle Pigmente, wenn schon verschieden in ihrer Affinität zur Faser, bedürfen irgend eines Mittels, durch welches sie aus dem gelösten Zustande zur Unauflöslichkeit übergeführt, also zum Färben anwendbar gemacht werden, sey dieses Mittel auch nur die Verdunstung ihres Auflösungsmittels oder die Oxydation an der Luft.

Wir sind in dem Bisherigen von dem Grundsatze ausgegangen, dass in der Vereinigung des Pigments mit der vegetabilischen oder animalischen Faser nicht blofs Adhäsion und Harröhrchenanziehung, wie bei der Entfärbung der Farblösungen durch Kohle, wirksam sey, sondern dass auch chemische Verwandtschaften in's Spiel treten. Viele Thatsachen sprechen hierfür. Nicht nur Wolle und Seide, sondern auch Baumwolle und Leinen scheiden die Pigmente und die Beizsalze aus ihren Lösungen und nehmen mehr derselben in sich auf, als in dem Theil der eingesaug- Flüssigkeit enthalten war. Je länger die Berührung dauert, desto mehr wird fixirt, was z. B. in der Indigoküpe und in Eisenbeizen auch ohne Wägung schon durch die Färbung augenfällig wird. Woher auch ohne eine chemische Verwandtschaft der grofse Unterschied der Anziehungskraft, mit welcher ein und derselbe Stoff, z. B. Baumwolle, verschiedene Beizsalze und Pigmente aufnimmt und bindet? und andererseits der Unterschied der Kraft, mit der ein und dasselbe Pigment vorzugsweise von Wolle oder von Seide oder von Baumwolle aufgenommen wird? — Die Mischung der Beizsalze mit manchen Farblösungen veranlasst nicht die Fällung eines unlöslichen Lackes, z. B. des Alauns mit Rothholz. Will man den Lack erhalten, so muss man ein Alkali zu Hülfe nehmen, durch das die Thonerde zuerst in Freiheit gesetzt wird. Wenn aber Baumwolle, in solche Farbbäder gebracht, die Stelle eines Alkali's vertritt, sich des eben erzeugten Niederschlages bemächtigt und eine intensive Färbung annimmt, so langt die Erklärung durch Haarröhrchenanziehung nicht aus. Auch die interessanten Versuche Chevreul's über die Beständigkeit einiger Farben im Licht, erhöheter Temperatur, Wasserdampf u. s. w. weisen darauf hin, dass bei gleichem Farbstoffe und gleicher Beize die Natur des Zeugs, ob Wolle, Baumwolle oder Seide, auf das Pigment selbst einwirkt und es in seinen physikalischen Eigenschaften verändert. Doch verwechseln wir, wenn wir von Affinität der Faser zu

den Beizsalzen und Pigmenten sprechen, diese Erscheinungen nicht mit der eigentlichen chemischen Verwandtschaft, wie sie bei den in bestimmten Proportionen erzeugten chemischen Verbindungen auftritt, so lange die Frage über die bestimmten Proportionen der Farbverbindungen noch ganz unsicher und unentschieden ist, durch deren Feststellung freilich auch die Färberei zu einem jetzt kaum geahnten Grade von Vollkommenheit und Sicherheit gelangen würde. Die Lösung der Aufgabe ist aber offenbar eine sehr schwierige. Es wird noch leichter seyn und ist der erste Schritt zu Lösung dieser Aufgabe, die Sättigungscapacität der rein gelegten Pigmente gegen die Beizsalze und die Scheidungen der aus verschiedenen Sättigungsstufen gemengten Zwischennüancen in den Laboratorien durch Untersuchung der gefärbten Niederschläge festzustellen. Aber schwierig wird es seyn, in Beziehung auf die Fähigkeit der Wolle-, der Seide- und Baumwollfaser, Beizen und Pigmente aufzunehmen, bestimmte Sättigungsstufen zu finden. Bis jetzt scheint dem Praktiker hier keine Folge fester Verbindungsstufen, sondern eine in fortlaufenden Uebergängen sich steigernde Aufnahmsfähigkeit stattzufinden, von den hellsten Grundtönen bis zu dem Punkte, wo das gefärbte Zeug eine gleich tiefe Farbe zeigt, wie der eingetrocknete reine Farbstoff selbst. So färbt die Küpe vom hellsten Perlblau bis zu dem Dunkelblau mit Kupferglanz, welches der Indigo selbst besitzt. So nimmt die Seide in Schwerschwarz eine Masse Farbstoff auf, die 60, 80, ja 100 Proc. ihres eigenen Gewichtes beträgt. (Auf 100 Pfd. rohe Seide hat der Färber, je nach Begehr 160, 180, ja 200 Pfd. schwerschwarzgefärbte abzuliefern.)

II. Darstellung der einzelnen Farben.

Von den Färbern müssen die zu färbenden Stoffe, Garne oder Zeuge, zugerichtet werden, d. i. diejenigen fremdartigen Stoffe, welche im natürlichen Zustande die animalische und vegetabilische Faser umhüllen, und diejenigen zufälligen, d. h. von der vorhergehenden mechanischen Verarbeitung des Spinnens und Webens herrührenden Unreinigkeiten, welche der Aufnahme des Farbstoffes in den Weg treten würden, müssen entfernt werden. Dieses Reinlegen der Faser ist also ein mehr oder weniger vollkommnes Bleichen. Wirklich müssen auch Wolle, Seide, Baumwolle und Leinen vollkommen ausgebleicht werden, wenn helle und glänzende Farben darauf gefärbt werden sollen. Für dunklere Farben genügt eine mehr oder weniger dem Bleichen sich annähernde Reinigung.

Die Wolle wird entschweifst, d. h. von der fettigen Kaliseife, welche als eine Ausscheidung der Haut, im Schweifs, der Wolle im natürlichen Zustande anhängt, durch Behandlung in schwach ammoniakalischem Wasser ($^1/_4$ gefaulten Urins auf $^3/_4$ Wasser), weniger vortheilhaft auch mittelst Seife, welche aber das Haar angreift, bei 35 — 40° Wärme, und dann durch Auswaschen im Flusse gereinigt, wobei gröbere Wolle 20 — 25 Proc., feinere über 30 Proc. im Gewicht verliert. Auf gleiche Weise reinigt man auch Wollengarn und Wollenzeuge von dem während des Verspinnens aufgenommenen Fette. Tücher werden durch Walken mit Walkererde und etwas Seife vom Fett befreit. In den meisten Fällen braucht die Wolle vor dem Färben nicht weiter gebleicht zu werden, weil die Farben auf Wolle den Boden vollkommen decken. Ist aber ein Bleichen nöthig, so geschieht es durch schweflige Säure. Seide wird entschält, d. h. der sie umhüllende, Gummi und Wachs enthaltende

Firniss wird weggenommen durch ein- oder mehrmalige Behandlung in 60° heifsen Seifenbädern, wobei sie an 25 Proc. vom Gewicht verliert (s. den Art. Bleichen). Von der Baumwolle wird der sie begleitende natürliche Firniss leichter getrennt. Es genügt für Garne ein längeres Sieden mit Wasser für alle dunkleren Farben. Bei Leinengarn mag ein Auskochen mit schwachen Laugen nur für die wenigsten Farben genügen; die mehrsten bedürfen der Halb- oder Ganzbleiche. Gewebe von Baumwolle und von Leinen, welche nicht ganz gebleicht werden sollen, müssen vor dem Färben wenigstens entschlichtet werden, d. h. durch Einweichen in Wasser und anfangende Gährung wird die hauptsächlich aus Stärkemehl und Fett bestehende Weberschichte zersetzt und dann durch Auskochen und Auswalken entfernt.

Als weitere Zurüstung vor dem eigentlichen Färben kann man auch das Beizen ansehen, wozu auch das Galliren oder Schmacken gehört. Man sehe über diesen Theil der Operation den Art. Beizen, wo auch über die Wirkung der verschiedenen Beizen und die verschiedene Anwendungsweise derselben und den bis zum Ausfärben zu befolgenden Gang das Nöthige gesagt ist.

In der Türkischrothfärberei erhält die Baumwolle noch eine eigenthümliche und sehr zusammengesetzte Vorbereitung, nämlich die sogenannten Oelbeizen, aus Oel mit Pottasche und Wasser bestehend, welche vor dem eigentlichen Beizen mit Alaun und vor dem Krappen gegeben werden. Es ist das in einem eigenthümlich veränderten Zustande mit der Faser und mit dem Pigment verbundene Olivenöl, welchem das Türkischroth die Schönheit, d. h. die Sattigkeit und den Glanz und die ungemeine Solidität seiner Farbe verdankt. Auch andere Farbstoffe gewinnen durch solche vorausgegangene Oelbeizen an Sattigkeit und Glanz. Das Nähere s. in dem Art: Rothfärberei.

Der Weg zur Darstellung der einzelnen Farben ist nicht nur je nach der Natur der Pigmente und der verlangten Farbe ein verschiedener, sondern gestaltet sich auch bei Anwendung des gleichen Pigments und für die gleiche Farbschattirung wieder verschiedentlich a) nach der Natur des Stofts, der gefärbt werden soll: Wolle, Seide, Baumwolle, Leinen, Stroh; jedes verlangt nach seiner physischen und chemischen Eigenthümlichkeit ein abweichendes Verfahren, so dass in praxi Wollenfärbereien, Seidenfärbereien u. s. w. stets von einander getrennt gehalten werden; b) nach der äufseren Form des zu färbenden Stoffs, ob in Flocken, in Garnen, oder in Geweben, und c) je nachdem die Farbe gleichmäfsig über das ganze Zeug verbreitet (Färberei) oder auf einzelne Stellen des Gewebes beschränkt werden soll (topische Färberei, Druckerei). Alles dieses in den technischen Betrieb einschlagende Detail hier übergehend, beschränken wir uns auf Angabe der zur Darstellung der Hauptfarben angewandten Mittel und Wege.

Das solideste Blau wird dargestellt durch Indigo, in der Waidküpe für Wolle, in der Pottaschenküpe, warmen Küpe für Wolle, Baumwolle und Leinen, seltener Seide, in der Kalkküpe, kalten Küpe für Baumwolle und Leinen. In der Waidküpe wird Krapp, Wau und Alaun gekocht, zerkleinerter Waid zugesetzt, erwärmt bis die Gährung eintritt, dann Kalk und fein geriebener Indigo zugethan, welcher durch die Gährung Wasserstoff aufnimmt, in Indigoweifs übergeht, als solches sich im Kalkwasser löst und mit hineingebrachtem Zeug sich verbindet. Die Pottaschenküpe beruht gleichfalls auf Gährung, welche aber mit Ausschluss von Wau und

Waid nur durch Krapp und Kleie hervorgebracht wird. Die Pottasche löst neben dem Indigoweifs auch Indigobraun auf, welches nur zum Theil durch etwas zugesetzten Kalk wieder niedergeschlagen wird. Sie färbt daher weniger rein und lebhaft, aber schneller als die Waidküpe. In der kalten Küpe wird der feingeriebene Indigo mit 3 Theilen frischen Eisenvitriols und 4 Theilen Kalk bei gewöhnlicher Temperatur gemengt. Das Wasser wird durch die gegenseitige Einwirkung des ausgeschiedenen Eisenoxyduls und des Indigos zersetzt und giebt den zur Ueberführung in das Indigoweifs nöthigen Wasserstoff an den Indigo ab. Die darin gefärbte Baumwolle wird zuerst gelblich, vergrünt an der Luft schnell, und giebt, wenn sie getrocknet und mit Schwefelsäure oder Salzsäure vom anhängenden Kalke gereinigt worden ist, ein reines und lebhaftes Blau.

Schwefelsaurer Indigo, Indigocarmin, wird wohl für Hellblau auf Seide, auf Wolle und Baumwolle, aber nur selten für Blau verwandt, weil die Farbe zwar schön, aber sehr flüchtig ist. Die Hauptverwendung ist für Grün.

Eisenblau liefert die schönsten hellen und mittelblauen Nüancen. Es wird für Wolle, Seide und Baumwolle durch Zersetzung eines schwefelsauren oder salpetersauren Eisenoxydsalzes auf dem Garn oder Zeug durch folgende mit Schwefelsäure angesäuerte Bäder von gelbem eisenblausauren Kali dargestellt. Im Tafeldruck wird es durch Aufdrucken des mit Salzsäure angeriebenen oder auch des frisch gefällten, mit essigsaurer Thonerde versetzten und mit Traganthschleim verdickten Pariserblaus, oder auch durch Aufdrucken des mit Weinsteinsäure und Oxalsäure versetzten Cyaneisenkaliums und durch folgende Zersetzung desselben mittelst Wasserdampfes dargestellt. Auf Wolle erzeugt rothes Kaliumeisencyanid mit Zinnsalz, Oxalsäure und Schwefelsäure das brillanteste Blau, wenn es durch Wasserdampf oder Ansieden an der Luft zersetzt wird. — Blauholz liefert mit Kupfersalzen ein zwar gegen Seifen ziemlich ächtes, aber trübes und sich allmälig in Grau zersetzendes Blau, welches sehr wenig Anwendung findet. Das aus Blauholz auf Alaunbasis entstehende Violet dient hauptsächlich, um auf Wolle und Baumwolle auf hellen Indigogrund einen dunkleren Aufsatz zu geben (abbräunen, schauen).

Unter den rothen Farbstoffen steht allen an Wichtigkeit voran der Krapp. Für Wolle giebt derselbe auf Alaunsud ein zwar nicht glänzendes, aber solides Roth, welches durch Zusatz von etwas Zinnsolution in die Flotte in's Scharlach nüancirt werden kann. Für die Baumwolle giebt der Krapp auf Alaunbeize durch langsames Ausfärben bei steigender Hitze das sogenannte Gut-Roth der Indiennisten, welches durch schwache kalte Lösungen von kohlensaurem Natron oder durch schwache Seifenbäder bei 60—70° C. geschönt, d. h. von dem mit aufgefärbten falben Pigmente befreit werden kann. Auf geölte, schmackirte und alaunte Baumwolle giebt der Krapp das durch Sattigkeit und Glanz ausgezeichnete Türkischroth mit solcher Aechtheit, dass es nach dem Ausfärben durch kochende Seifenbäder reingelegt (avivirt) und durch Zinnsalz und Seife bis zu einem reinen Rosenroth geschönt (rosirt) werden kann.

Cochenille wird gebraucht, um auf Wolle mit Alaun und Weinstein Carmoisin, mit Weinstein und Zinnauflösung und mit Zusatz von einem gelbfärbenden Stoff (Fisetholz oder Curcuma) das köstliche Scharlach zu färben. Aehnliche oder geringere Farben giebt der Kermes und der Lac-dye. Auf Seide wird mit Cochenille auf Alaun und auf Zinnbeizen

das feine Carmoisin und das ächte Rosenroth gefärbt. Auch für Baumwolle wird sie für ähnliche Nüancen, jedoch seltener, angewandt.

Das schönste, leider aber sehr vergängliche Rosenroth auf Seide und Baumwolle liefert der Saflor, wenn er seines gelben Farbstoffs durch Auswässern beraubt, der rothe Farbstoff in schwachen Alkalien aufgelöst und dann durch vegetabilische Säuren niedergeschlagen worden ist.

Die rothen Farbstoffe der verschiedenen Rothhölzer (*Caesalpinia crista*, *sapan*, *vesicaria* u. s. w.) geben für Wolle, Seide und Baumwolle sowohl die rein rothen, als die damit schattirenden Farben, Rosa, Carmoisin u. s. w. auf Alaunbeize und auf Zinnbeize (Carmoisin-Physikbad der Seidenfärber). Doch stehen dieselben den entsprechenden Krapp-, Cochenille- und Saflorfarben theils an Aechtheit, theils an Glanz und Reine weit nach, sind jedoch viel wohlfeiler.

Von gelben Farbstoffen, deren das Pflanzenreich eine zahllose Menge liefert, sind im Grofsen im Gebrauch der Wau, *Reseda lutea*, das Gelbholz, *Morus tinctoria*, die Kreuzbeere, *Rhamnus infectorius*, und vor allen die Quercitronrinde, *Quercus nigra*, welche alle auf Wolle, Seide, Baumwolle und Leinen auf Alaunbasis das reine Gelb, ziemlich schön, aber nicht fest, liefern. Seide wird auch ohne Alaunbeize mit Berberitzenwurzel unter Seifenzusatz gelb gefärbt und dann in schwefelsaurem Wasser geschönt. Für abschattirte Nüancen werden aufser den genannten auch noch Sumach, *Rus coriaria*, für ein mattes Gelb in's Grünliche, Fisetholz, *Rus cotinus*, für ein in's Röthliche ziehendes Gelb gebraucht. Der wässerige Absud der *Curcuma longa* (indischer Safran, auch *Terra merita* genannt), welcher ein lebhaftes, reines, aber sehr flüchtiges Gelb giebt, wird weniger für sich allein, als für Nüancirung anderer Farben gebraucht, da dieses Pigment sich mit den sauren Bädern der auf Zinnsolution gefärbten Cochenille- und Rothholzfarben gern mischen lässt.

Das schönste, reinste und solideste Gelb auf Baumwolle wird hervorgebracht durch Bäder von doppelt-chromsaurem Kali auf einen Grund von Bleioxyd, der dargestellt wird durch successive Bäder von essig- oder salpetersaurem Blei und Kalkmilch. Sind in Druckwaaren noch andere Beizen oder Farben aufgesetzt, welche die Kalkmilch nicht vertragen, so passirt man durch Rothholzlösungen, um Chlorblei niederzuschlagen. Dieses Gelb lässt sich vom Hellgelben bis zum Röthlichgelben steigern, doch ist die willkürliche Nüancirung schwieriger als bei den vegetabilischen gelben Pigmenten. Das Orange lässt sich als Chromorange (basisch-chromsaures Bleioxyd) nicht vortheilhaft durch directe Zersetzung des drittelessigsauren Bleies durch einfach chromsaures Kali darstellen. Es ist besser, einem sattgefärbten Chromgelb durch kochende Kalkmilchbäder einen Theil seiner Chromsäure wieder zu entziehen. Noch schöner ist das durch Glühen des chromsauren Bleies mit Salpeter dargestellte Chromroth, welches als Tafeldruckfarbe Anwendung findet. Dieses solide und glänzende Chromorange hat die ehemalige Darstellung dieser Farbe mittelst der alkalischen Auflösung des Orleans, *Bixa orellana*, für Baumwolle ganz verdrängt. Auf Seide aber wird noch mit Orleans gefärbt, und auf Wolle muss Orange und verwandte Schattirungen durch Combination von Gelb und Roth gefärbt werden. Die in Weinstein und Alaun angesottene Wolle wird in einem Gilbebad gefärbt, dem etwas weniges Cochenille, Lac-dye oder Krapp zugesetzt ist.

Durch Solidität und Eigenthümlichkeit der Nüance zeichnen sich aus die mit Eisenoxydhydrat dargestellten Farben, welche durch Zersetzung angemessener Eisenoxydlösungen mittelst alkalischer Bäder und durch Schönung an der Luft oder in sehr schwachen Chlornatrumbädern vom zartesten Nanking bis zum dunkeln Rostgelb geführt werden.

Das Schwarz wird durch gerbsaures oder gallussaures Eisenoxyduloxyd erzeugt. Es ist schwer in vollkommener Schönheit und Dauerhaftigkeit hervorzubringen. Galläpfel, Knoppern, Sumach, Eichen- und Erlenrinde, Kastanienrinde u. s. w., auf Wolle gewöhnlich mit Eisenvitriol, für Seide und Baumwolle mit essigsaurem, insbesondere salzsaurem Eisen, dann auch Blauholz mit Eisen- und Kupfersalzen werden hierzu verwandt. Durch die Wechselwirkung dieser Pigmente und des Eisenoxyds wird dieses zu der blauen Mittelstufe reducirt, während die Pigmente sich zu einer dunkleren Stufe oxydiren. Anwendung von Wärme befördert zumal beim Blauholz diese Reaction und damit die Hervorbringung eines guten Schwarz. Die Anwendung von Eisenoxydulsalzen mit mineralischen Säuren macht den Stoff hart und brüchig (verbrannt). Das Gleiche bewirkt jegliches Uebermafs an Eisenoxyd, auch ohne Mineralsäuren. Ein Uebermafs dagegen in den gerbstoffhaltenden Theilen giebt dem Schwarzen ein braunes oder röthliches trübes Ansehen. Die Tiefe und der Glanz dieser Farbe verlangen ein Miteintreten von Blau, welches am besten gesucht wird in dem richtigen Verhältniss zwischen der Eisenbasis und dem Gallabsud oder dem Blauholz, da beide mit Eisen eine blauschwarze Verbindung bilden. Doch sucht man mit mehr Sicherheit das Gleiche zu erreichen, indem man einen blauen Farbstoff mitaufnimmt, weshalb man besonders der Wolle einen mehr oder weniger starken Grund in der Indigoküpe giebt. Bei der Seide unterscheidet man Dunstschwarz oder Schwerschwarz (starke Knopper- oder Gallusbäder, Ausfärben im Schwarzkessel, der Eisenoxydul- oder Oxydlösungen, Kupfersalze und Gallabsud enthält), Kohlschwarz (aus Blauholz auf Eisenoxydlösungen, meist mit Zusatz von etwas Gelbholz) und das leichtere Blauschwarz, welches entweder aus Blauholz auf Alaun und salzsaures Eisen oder auch durch Aufsatz eines Violets aus Zinnsolution und Blauholz im sogenannten Physikbade auf einen eisenblauen Grund, aus salpetersaurem Eisen und Kaliumeisencyanür, erzeugt wird. Für Schwarz auf Leinen und Baumwolle dienen die gleichen gerbstoffhaltigen Pigmente und Blauholz mit Eisensalzen; auch lässt sich ein nicht unangenehmes Schwarz darstellen durch Oxydirung des Blauholzpigmentes mittelst chromsauren Kali's.

Die Grau sind nur verschwächtes Schwarz mit mannichfaltigen Abspielungen in's Grünliche, Bläuliche und Röthliche. Alle gerbstoffhaltigen Farbstoffe dienen hierzu, mit Eisen, auch je nach Erforderniss mit Zusatz von Kupfersalzen oder Alaun.

Gemischte Farben entstehen, entweder wenn auf dieselben Beizen das Ausfärben in einem aus mehreren Pigmenten zusammengesetzten Bade geschieht, oder wenn auf eine aus mehreren Salzen zusammengesetzte Beize ein Pigment gefärbt wird, welches mit jeder dieser Beizen eine andere Farbe liefert, oder endlich wenn successiv zwei verschiedene Farben aufgefärbt werden (Grund und Aufsatz).

Grün kann nicht mit Vortheil direct dargestellt werden, ob-

obschon gewisse Pflanzenpigmente mit geeigneten Beizen ein Grün liefern, z. B. das Decoct des rohen Kaffees mit Eisensalzen. Grün in seinen mannichfaltigen Schattirungen wird durch Zusammensetzungen von Blau und Gelb hervorgebracht; es wird am lebhaftesten, wenn das Blau obenauf liegt. Seine Schönheit und Solidität hängt ab von der Art seiner Bestandtheile. Das Blau wird als Grund gegeben aus der Indigoküpe, als Aufsatz mittelst des schwefelsauren Indigo's. Nur für geringeres Grün (Bouteillengrün) kann Holzblau (Blauholz mit Kupfersalzen) als Grund dienen. Das Gelb wird durch fast alle obgenannten gelben vegetabilischen Pigmente gegeben auf Alaunbasis; besonders Wau, Kreuzbeeren, Quercitron, Gelbholz.

Die Darstellung eines Grüns aus den zwei glänzendsten Grundfarben, Chromgelb und Eisenblau, ist leichter für den Tafeldruck als für die Färberei auszuführen. Von grünen Mineralfarben ist nur das Scheelsche Grün eine Zeitlang in Uebung gewesen, hat aber abgesehen von seiner Gefährlichkeit, schon wegen seiner eigenthümlichen und dünnen Farbe nur beschränkten Gebrauch. Chromoxyd lässt sich nicht mit Vortheil auf die Faser fixiren; es hat keine Affinität dazu und keine schöne Nüance.

Die Mengungen von Blau und Roth zu Violet, Lilas, Purpur, Amaranth, *paillacat* u. s. w. werden theils direct durch einzelne Farbstoffe, theils durch Mengungen hervorgebracht. Für Wolle besonders Indigoblau und Cochenille, oder Krapproth, für Seide besonders Rothholz und Blauholz, hauptsächlich Blauholz auf Zinnbeizen (das sogenannte Pensé-Physikbad). Weniger solid ist das Lilas, welches auf Wolle und auf weifsgekochte Seide, ohne Beize, nur durch ein warmes Orseille oder Persiobad (von verschiedenen pulverisirten Flechtenarten *Lichen Parellus*, *Roccella tinctoria* und anderen, mit etwas Harn angemacht) erzeugt wird. Für Baumwolle ist das wichtigste das Krapp-Violet in seinen verschiedenen Nüancen; aus Krapp auf Eisenbasis für Violet und Lilas, und auf Mengungen von Eisen und Alaun für *paillacat*. Auf geölten Grund geben auch diese Krappfarben eine dem Türkischroth an Schönheit und Solidität gleichkommende Farbe. Das schönste und glänzendste Lilas auf Baumwolle liefert Alkannatinctur auf Alaunbeize. Schade, dass es nicht so licht- als seifenächt ist.

Gelb mit Grau giebt die verschiedenen Olive- und Bronzefarben, welche theils mit rein gelbfärbenden, theils durch Gemenge gelber und gerbstoffhaltiger Pigmente auf Eisen allein oder auf Mengungen von Eisen und Alaun dargestellt werden.

Die falben und braunen Farben sind aus Gelb und Roth mit Grau oder aus Blau und Roth mit Grau zusammengesetzt. Ihre Darstellung geschieht theils direct, theils durch Combination. Alle hauptsächlichst gerbstoffhaltigen Pigmente liefern auf Alaun und mit Kupfersalzen falbe und braune Farben. Angewandt werden hierzu in der Wollfärberei besonders die Erlenrinde, Weidenrinde, Eichenrinde, die Rinde des Wallnussbaumes und die grünen Schalen der Nüsse desselben. Auf Baumwolle besonders braune (Bengal und Bombay) und das gelbe (Gambir-) Catechu. Alle diese Pigmente werden theils ohne Mitanwendung von Beizen (bes. in Frankreich auf Wolle die grünen Nussschalen), theils mit Alaun oder Kupfervitriol verfärbt; heifse Bäder von doppeltchromsaurem Kali erhöhen die Tiefe und den Glanz ihrer Farbe bis zu einem dunklen Braun. Andere Braune werden durch Combination

mehrerer Farbstoffe, besonders des Krapps, des Blauholzes und Rothholzes, Schmacke, Wau, Gelbholzes, Quercitrons, Orleans, Catechu und anderer, auf Eisen- und Alaunbeizen zusammengesetzt. Von braunen Metallfarben ist auf Baumwolle das Bister im Gebrauch, welches erhalten wird durch Niederschlagung des Manganoxyduls aus Manganchlorürbädern auf das Zeug durch folgende sehr starke Aetzkalibäder und darauf folgende höhere Oxydation des Niederschlages an der Luft, besser mittelst Chlors oder Chromsäure. Die Farbe ist sehr ächt, fett, dunkel, ist aber schwierig gleichförmig darzustellen und darum mehr für Zeug- als für Garnfärberei geeignet.

Im Allgemeinen gilt für Darstellung der gemischten Farben die Regel, dass Mengungen verschiedener Beizen, und Mengungen verschiedener Pigmente nie eine reine und ganz einige Farbe hervorbringen, indem jeder dieser Stoffe für sich agirt, auch die gebildeten Niederschläge sich nicht zu einer Farbe vereinigen, sondern nur sich neben und aufeinander lagernd und deckend die vermittelte Nüance erzeugen. Es sollte die Aufgabe eines jeden Färbers seyn, so weit immer möglich, die verschiedenen Nüancen der zusammengesetzten Farben nicht sowohl durch Mengung, als durch die Wahl des richtigen Farbstoffs und der richtigen Beize hervorzubringen.

Unter Schönen oder Schauen begreifen die Färber alle diejenigen Operationen, welche nach dem Ausfärben noch angewandt werden, um die erzeugte Farbe lebhafter und reiner hervortreten zu machen oder um sie in der Nüance zu verändern. Je nach Erforderniss werden hierzu Säuren, Alkalien oder Salze angewandt.

Durch die Einwirkung dieser Agentien werden entweder Stoffe, die sich aus dem Ausfärbbad zugleich mit dem Farbstoff niedergeschlagen haben und welche die reine Farbe beeinträchtigen, gelöst und weggeschaft, oder auch der Farbstoff selbst wird durch dieselben eigenthümlich nüancirt. So wird das Krapproth der Indiennisten mit Kleie, mit Seife, mit schwachen Chlornatrumbädern, das Türkischroth im Avivir- und Rosirkessel mit kochenden Seifebädern und mit Gemengen von Seife und Zinnsalz behandelt, um die aus dem Krappbade mit aufgefärbten, aber weniger soliden, falben Pigmente des Krapps zu entfernen und das reine Krapproth darzulegen (klären, aviviren, schönen und rosiren). In der Wollenfärberei werden die Cochenillefarben nach dem Ausfärben durch Säuren und saure Beizen in's Scharlach, durch Seifen und Alkalien in's Carmoisin schattirt (geschaut). Eine eigenthümliche Art des Schönens ist das Dämpfen, welches in der Druckerei für Tafeldruckfarben auf Baumwolle, Seide und Wolle von höchster Wichtigkeit ist. Die concentrirten, mit Beizen und mit Verdickungsmitteln, als Senegalgummi, Stärkegummi, Traganth u. s. w. versetzten Farben werden aufgedruckt. Die Tücher werden dann auf hohle kupferne, mit vielen kleinen Löchern dnrchbohrte Wellen gewickelt und zugebunden. Dann lässt man heifsen Dampf in die hohle Welle ein, und durch die Tücher durchströmen. Die aufgedruckten Farben sind zu gleicher Zeit der auflösenden Feuchtigkeit des Dampfes und einer dem Kochpunkt nahen Hitze ausgesetzt. Hierdurch werden diese, sonst so leichten Farben gewissermafsen gelöst, dringen in das Innere des vom Dampf eröffneten Fadens ein, und verbinden sich in dieser hohen Temperatur mit ihm so fest, dass sie auf Seide und Wolle an Haltbarkeit fast den aufgefärbten Farben gleichkommen, an Glanz sie gewöhnlich übertreffen. Auf Baumwolle vermehrt man die Halt-

barkeit und den Glanz der Dampffarben dadurch, dass man vor dem Druck die Tücher in einer Auflösung von Zinnchlorid in Aetzkali beizt, trocknet, dann durch ein Bad von Schwefelsäure, Salmiak und Wasser durchnimmt und dadurch ein basisches Zinnsalz auf der Faser niederschlägt. Dass manche Farben erst durch die Einwirkung des heifsen Dampfes sich entwickeln, davon haben wir oben schon beim Färben mit Eisenblau ein Beispiel gegeben.

Von der Tendenz mehrerer Pigmente zu fortgehender Zersetzung hängt der grofse Einfluss der Art ab, wie das Trocknen der gefärbten Waaren vorgenommen wird, ob rasch oder langsam, an der Luft oder mittelst künstlicher Erwärmung. Die Sache ist jedem Praktiker bekannt. Während einige Farben rasch getrocknet werden müssen, wenn sie nicht fleckig werden oder doch in der rechten Nüance leiden sollen (besonders helle, aber Eisenbeizen enthaltende Farben, hellgrau u. s. w.), ist es für andere vortheilhaft, längere Zeit feucht der Luft ausgesetzt zu bleiben, z. B. Catechu mit Kupfervitriol. Einige dürfen nur bei mäfsiger Wärme getrocknet werden, weil hohe Temperatur sie in unerwünschter Weise verändert, bräunt, z. B. die Blauholzfarben auf Alaun und besonders auf Zinnbeizen; andere gewinnen in der Hitze, z. B. dunkel Indigoblau.

Eine eigenthümliche Art der Färberei ist die Druckerei auf Wolle, Seide, Baumwolle und Leinen, welche auch die örtliche, topische, Färberei genannt worden ist, da hier die Farben nur auf einzelne Stellen des Gewebes aufgetragen werden, während andere Stellen mit anderen Farben bedeckt werden oder weifs bleiben. Die chemischen Grundsätze, auf welchen diese schwierige Kunst beruht, sind die gleichen, wie für die Färberei; aber die Verschiedenheit der Application bedingt hier ganz eigenthümliche Verfahrungsweisen, über welche im Artikel: Druckerei das Nöthigste gesagt ist. *O—r.*

Färberröthe s. Krapp.

Fäulniss. Die organischen Stoffe, welche dem Pflanzen- oder Thierleben ihre Entstehung verdanken, unterscheiden sich von den unorganischen durch die Zahl ihrer Elemente und besonders durch die grofse Anzahl von Aequivalenten, welche zu einem zusammengesetzten Atom der organischen Substanz vereinigt sind. Diese Elemente, die durch das complicirte Zusammenwirken verschiedener Kräfte (gewöhnlich fasst man dieselben unter dem Namen der Lebenskraft zusammen) vereinigt wurden, behalten die Neigung, in einfacheren Verhältnissen nach den gewöhnlichen Verwandtschaften zusammenzutreten. Sich selbst überlassen, erleiden daher die complexen organischen Materien unter bestimmten, weiter unten zu entwickelnden Bedingungen, Form- und Eigenschaftsänderungen, welche man mit dem Namen der chemischen Metamorphose, der freiwilligen Zersetzung, Fäulniss, unter Umständen auch Gährung, Verwesung, Vermoderung bezeichnet hat. Man hat mit diesen Namen ziemlich willkürlich einzelne hierher gehörige Processe ausgezeichnet, während man sie anderen im Wesentlichen damit übereinkommenden entzog. Erst in neuerer Zeit, wo man die Gesetze, nach welchen Umsetzungen der erwähnten Art vor sich gehen, besser, wenn auch bei weitem noch nicht hinreichend, eruirte, gelang es, die Begriffe, welche man mit den Worten Fäulniss, Verwesung, Vermoderung etc. verbindet, genauer festzustellen.

Liebig bezeichnet mit Fäulniss diejenigen Zersetzungsprocesse, welche unter Wasser vor sich gehen und wobei die Elemente der organischen Substanz sich auf neue Weisen gruppiren, ohne dass eins derselben einzeln frei würde. Meistens nehmen in dieser neuen Ordnungsweise die Bestandtheile des Wassers einen bestimmten Antheil. Der Begriff Verwesung umfasst nach ihm diejenigen Zersetzungen, bei denen der Sauerstoff der Atmosphäre thätig ist, so dass eine wahre Oxydation, eine langsame Verbrennung zu Stande kommt. Gemischte Processe, bei denen nur ein mangelhafter Luftzutritt stattfindet, will Liebig Vermoderung genannt wissen.

Die Alkoholgährung fällt im Wesentlichen mit der Fäulniss zusammen, sie unterscheidet sich von derselben nur dadurch, dass bei ihr geruchlose gasförmige Producte sich entwickeln.

Die saure Gährung kommt, da sie in einer allmäligen Oxydation des Alkohols besteht, mit der Verwesung überein.

Die Zersetzungsprocesse der organischen Substanzen sind zwar im Grunde die nothwendige Folge ihrer chemischen Natur: allein zum wirklichen Eintreten derselben bedarf es der Erfüllung gewisser Bedingungen, ohne welche die Elemente sich nicht in Bewegung setzen und zu neuen Gruppen ordnen. Diese bestehen:

1) In einer gewissen Temperatur.

Dieselbe schwankt zwischen + 10 bis 40° C. Verschiedene Grade sind für bestimmte Umsetzungen günstiger, als andere. Die Alkoholgährung geht am besten in einer Temperatur zwischen 18 und 25°, die saure Gährung dagegen zwischen 25 und 35° vor sich. Unter dem Gefrierpunkte, wo die flüssigen Theile der organischen Stoffe erstarren, hören die meisten Zersetzungsprocesse gänzlich auf.

2. Gegenwart von Wasser.

Wie die chemischen Processe überhaupt nur dann energischer von Statten gehen, wenn die Substanzen gelöst sind und die Elemente diejenige Beweglichkeit haben, welche zum Eingehen neuer Verbindungen erforderlich ist, in derselben Weise bedürfen die organischen Substanzen zu den Umsetzungsprocessen, von denen hier die Rede ist, eines Agens, welches den Molecülen derselben es möglich macht, ihren Verwandtschaften zu folgen. Vollkommen ausgetrocknete Stoffe halten sich, wie Jedermann weiſs, lange Zeit unverändert; erst wenn Feuchtigkeit hinzutritt, erlangen die Elemente die Fähigkeit, sich in neuer Weise zu ordnen. Dass zum Eintreten der Fäulniss im engeren Sinne des Wortes die Gegenwart von Wasser Bedingung ist, folgt aus der oben gegebenen Begriffsbestimmung derselben von selbst.

3. Der Zutritt von atmosphärischer Luft.

Die Verwesung, welche im Wesentlichen mit einer langsamen Verbrennung übereinkommt, bedarf während ihres ganzen Verlaufes des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft. Auch die Fäulniss tritt nicht ein, wenn die organischen Substanzen vor dem Zutritt der Luft geschützt bleiben, zu ihrem Anfange ist die letztere unerlässlich; hat sie einmal begonnen, so ist die Gegenwart der atmosphärischen Luft nicht mehr nöthig, der Process nimmt auch ohne diesen seinen ungestörten Fortgang (Gay-Lussac). Ueber die Rolle, welche der Sauerstoff der Atmosphäre bei der Einleitung des Fäulnissprocesses spielt, hat man verschiedene Ansichten aufgestellt. Während man von der einen Seite

die Wirkung des Sauerstoffs als eine rein chemische Action betrachtete, erklärten Andere dieselbe aus der Uebertragung einer organischen Materie, welche durch ihre Entwickelung zu Pilzen oder Infusorien die Umsetzung der Elemente zu neuen Verbindungen bewerkstelligen sollte. Diese Letzteren stützen sich auf die Versuche von Schultze, Schwann und Ure [1]), aus welchen sich zu ergeben schien, dass Luft durch Kalilösung oder concentrirte Säuren geleitet oder vorher geglüht, Fäulniss und Gährung nicht veranlasst, während diese sofort eintreten soll, sobald unveränderte atmosphärische Luft eintrete. Da die genannten Mittel den Sauerstoff nicht verändern noch zersetzen, so könne der Zutritt dieses Gases nicht die einzige Ursache des Eintretens der Fäulniss seyn, sondern diese liege in organischen Materien, welche durch obige Agentien zerstört würden. Manche Bedenken stellen sich dieser Theorie entgegen. Einestheils ist nämlich schwer zu begreifen, wie in jedem Luftbläschen die Keime aller der Arten von Pflanzen und Thieren enthalten seyn sollen, die sich möglicher Weise, je nach der chemischen Natur der Substanz, in welche sie gerathen, entwickeln können; anderntheils findet man nicht selten faulende Stoffe, in welchen man auch mit den besten Mikroskopen keine organisirten Geschöpfe nachweisen kann. In neuester Zeit prüfte Helmholtz [2]) diese Frage durch eine Reihe von Versuchen, in welchen er Fleischstücke, Leimlösung, Traubensaft etc., welche er theils mit geglühter, theils mit ungeglühter Luft in Berührung brachte, längere Zeit aufbewahrte. Diejenigen Portionen, zu denen nur geglühte Luft trat, blieben unverändert, während die anderen schnell in Gährung oder Fäulniss übergingen. Zur Entscheidung der Frage, ob die Wirkung der ungeglühten Luft durch Exhalationen fauliger Stoffe oder durch Keime organischer Wesen, die sich in derselben fänden, bedingt sey, stellte er das Gefäſs, welches die organische Substanz enthielt, nach Entfernung der atmosphärischen Luft, mit einer Blase überbunden, in Wasser. Fäulniss trat hier jedesmal ein, aber niemals Gährung. Erstere schien also durch Exhalationen fauliger Stoffe, letztere dagegen durch Keime organischer Wesen bedingt zu werden. Döpping und Struve [3]), welche die Versuche wiederholten, fanden, dass der Fäulnissprocess bei Zutritt von geglühter Luft zwar später eintrat, jedoch in derselben Weise sich äuſsert, wie bei beschränktem Zutritt von unveränderter atmosphärischer Luft.

Die Ansicht, dass der Sauerstoff der Luft bei der Einleitung von Fäulniss in rein chemischer Weise wirke, für welche auſserdem viele von der Fäulniss nur durch den Sprachgebrauch geschiedene Umsetzungen sprechen, wie des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak, der Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak etc., bei welchen Niemand an organische Potenzen denkt, scheint also nach den bisherigen Erfahrungen die richtigere zu seyn. Die Versuche von Brendecke [4]), nach welchen die Gährung des Traubenzuckers bei Gegenwart von weinsaurem Ammoniak durch poröse Körper der verschiedensten Art eingeleitet werden kann, sprechen ebenfalls für diese Ansicht.

---

[1]) Pogg. Ann. XXXIX, 487; the Athenaeum, 1839. Biblioth. univ. de Genève. T. XXIII. p. 423.
[2]) Erdm. u. March. Journ. 1844. Bd. XXXI. Heft 7. S. 429.
[3]) Bullet. de St. Petersbourg. 1847.
[4]) Pharm. Centralbl. 1844. S. 880. u. 1845. S. 856.

Aufser den eben erwähnten bedingenden Momenten ist bei den chemischen Processen, von welchen hier die Rede ist, ein Umstand von grofser Wichtigkeit, welchen Liebig in neuerer Zeit besonders hervorgehoben und gewürdigt hat; die Thatsache nämlich, dass ein in Umsetzung begriffener Körper die Elemente eines anderen, mit welchem er in Berührung kommt, zu ähnlichen chemischen Actionen veranlasst, ohne dass hierbei die Gesetze der Verwandtschaft in Betracht kommen, übertrug Liebig auf die Processe der Fäulniss, Gährung und analoge Vorgänge, und klärte dadurch eine grofse Reihe von Erscheinungen auf, welche nach den gewöhnlichen Affinitätsgesetzen ganz unerklärlich waren, und welche man mit Berzelius aus einer eigenthümlichen katalytischen Kraft hergeleitet hatte. Die Bewegung der Molecüle eines in Umsetzung begriffenen Körpers hebt die *vis inertiae*, mit welcher die Elemente in ihrer gegenseitigen Lage verharren, auf und theilt ihnen die Beweglichkeit mit, welche zum Eingehen neuer Verbindungen nöthig ist. Die Wirkung der Hefe bei der Alkoholgährung, die Uebertragung der Fäulniss von faulenden Substanzen auf nahe gelegene organische Stoffe, sowie manche Vorgänge im pflanzlichen und thierischen Organismus, sind uns durch die Liebig'sche Theorie klarer und anschaulicher geworden.

Viele organische Substanzen können ohne eine solche von aufsen hinzugetretene Bewegung, auch wenn die gewöhnlichen Bedingungen vorhanden sind, nicht in Zersetzung übergehen. Dahin gehören reines Amylum, Zucker, die organischen Säuren und Pflanzenbasen.

Die einzelnen Vorgänge bei den Zersetzungsprocessen, sowie die Natur der durch sie gebildeten Producte sind höchst mannichfaltig und werden modificirt, einestheils durch die Verhältnisse, unter welchen die Umsetzung vor sich geht, anderentheils durch die Zusammensetzung der organischen Substanzen, welche die Zersetzung erleiden. Die Erforschung der Vorgänge im Einzelnen wird dadurch bedeutend erschwert, dass die zunächst gebildeten Verbindungen weiter zerfallen und zu neuen Verbindungen das Material liefern. Im Allgemeinen lässt sich Folgendes nachweisen.

Die stickstoffhaltigen Verbindungen gehen unter den aufgestellten Bedingungen am leichtesten in Fäulniss über, eine Eigenthümlichkeit, welche in der chemischen Natur des Stickstoffs, des indifferentesten aller Elemente, begründet ist. Die einzige hervorstechende Affinität desselben, nämlich die zum Wasserstoff, äufsert sich bald in der Ammoniakbildung, worauf die übrigen Elemente sich nach ihren Verwandtschaften vereinigen, der Kohlenstoff mit dem frei gewordenen Sauerstoff zu Kohlensäure oder mit überschüssigem Wasserstoff zu einem Kohlenwasserstoff. Ist Schwefel und Phosphor vorhanden, so verbinden sich diese mit Wasserstoff zu Schwefel- und Phosphorwasserstoff.

Bei der Fäulniss stickstoffloser Substanzen erleiden die Elemente der organischen Materie und des Wassers eine Umsetzung in der Art, dass Stoffe gebildet werden, von welchen die einen den Wasserstoff des Wassers, die anderen dagegen den Sauerstoff desselben enthalten. Ein Theil des Kohlenstoffs der organischen Materie verbindet sich in der Regel mit dem Sauerstoff des Wassers zu Kohlensäure, ein anderer bildet mit dem Wasserstoff einen Kohlenwasserstoff, oder mit einem Theile des Sauerstoffs das Oxyd eines solchen.

Bei der Verwesung stickstoffloser Substanzen vereinigt sich der aufgenommene Sauerstoff zunächst mit dem Wasserstoff der organischen Materie, zu dem er die meiste Verwandtschaft hat. Die rückständige Substanz nimmt hierauf noch mehr Sauerstoff auf, so dass eine höhere Oxydationsstufe eines Kohlenwasserstoffs gebildet wird, oder es scheidet sich Kohlensäure aus, welche sich aus dem Kohlenstoff und Sauerstoff der organischen Materie bildet.

Die Verwesung stickstoffhaltiger Substanzen geht in analoger Weise vor sich, nur dass sich der Stickstoff, seiner vorwiegenden Verwandtschaft gemäfs, mit dem Wasserstoff zu Ammoniak verbindet. Nur bei sehr reichlichem Zutritt von Sauerstoff ändert sich dies Verhalten; der Stickstoff kann dann als solcher entweichen oder bei Gegenwart einer starken Base zur Entstehung von Salpetersäure Veranlassung geben. Im letzteren Falle erleidet das vorher gebildete Ammoniak eine weitere Oxydation zu Wasser und Salpetersäure. *F.*

Fäulnisswidrige Mittel, *Antiseptica* sind im Allgemeinen alle Agentien, welche das Auftreten der sg. freiwilligen Zersetzungen organischer Substanzen hindern oder dieselben, wenn sie schon eingetreten sind, wieder beseitigen. Die Wirksamkeit derselben lässt sich aus dem, was eben über die Bedingungen der Fäulniss, sowie über das Wesen derselben mitgetheilt wurde, ableiten. Die Antiseptica zerfallen hiernach in zwei Classen. Sie wirken nämlich entweder dadurch, dass sie die bedingenden Momente der fauligen Zersetzung aufheben oder dadurch, dass sie mit den organischen Stoffen Verbindungen eingehen, in welchen die Elemente die Leichtigkeit, sich zu neuen Gruppen zu combiniren, einbüfsen.

Als Bedingungen der Fäulniss haben wir kennen gelernt eine bestimmte Temperatur, die Gegenwart von Wasser und der Zutritt von Sauerstoff der Atmosphäre. Durch Beseitigung dieser Bedingungen können daher die Zersetzungsprocesse verzögert oder ganz verhindert werden. Ein kräftiges Antisepticum ist aus diesem Grunde die Kälte. Eiskeller. Die Erhaltung der vorweltlichen Thiere im Eise der Polargegenden Sibiriens liefert für die fäulnisswidrige Kraft der niedrigen Temperaturgrade ein eclatantes Beispiel.

Der zweiten Bedingung der Fäulniss wirkt das Austrocknen entgegen. Völlig trockene Substanzen erhalten sich lange unverändert. Durch Wasserentziehung scheinen auch die als antiseptische Mittel gebräuchlichen Mittelsalze, wie das Kochsalz, der Salpeter, ferner der Zucker, zum Theil auch der Alkohol, zu wirken.

Die Abhaltung des Sauerstoffs als dritte Bedingung der Fäulniss wird in verschiedener Weise als Antisepticum in Anwendung gebracht. Die Conservirung der Eier durch Eintauchen in Kalk, durch welchen die Poren der Schale verstopft werden, ist bekannt. Die Appert'sche Methode der Aufbewahrung von Nahrungsmitteln durch Auskochen und Einschliefsen derselben in hermetisch dichten Gefäfsen beruht auf diesem Principe. Durch längeres Kochen wird nämlich der in den Speisen vorhandene atmosphärische Sauerstoff vollständig in Kohlensäure umgewandelt.

Aus demselben Grunde wirken die Substanzen antiseptisch, welche den zutretenden Sauerstoff der Atmosphäre begierig an sich ziehen,

wie die schweflige Säure, die Schwefelblumen, Eisenfeilspähne, Stickoxydgas u. s. w.

Die Wirksamkeit einer zweiten Classe von Antisepticis beruht darauf, dass dieselben mit den stickstoffhaltigen, namentlich eiweifsartigen Substanzen, welche wegen der lockeren Verbindung ihrer Elemente die hauptsächlichsten Erreger der Fäulniss ausmachen, Verbindungen eingehen, in welchen die Elemente ihre leichte Beweglichkeit verlieren. Die organischen Stoffe gewinnen durch diese Verbindungen in ähnlicher Weise an Beständigkeit, wie die Mangansäure, die unterschweflige Säure u. s. w., welche nur so lange Bestand haben, als sie an Basen gebunden sind, von diesen getrennt aber sofort sich zersetzen. Zu diesen gehören die Mineralsäuren, der Holzessig, die arsenige Säure, die Gerbsäure, ferner das Quecksilberchlorid, das salpetersaure Silberoxyd, die schwefelsaure Alaunerde, Zinkchlorür, Kreosot etc. Beispiele für die Wirkung dieser Substanzen liefsen sich in grofser Menge anführen. Die Dauerhaftigkeit des Leders beruht bekanntlich auf einer chemischen Verbindung der leimgebenden Gebilde mit Gerbsäure. Die Erhaltung des geräucherten Fleisches ist die Folge von einer Coagulation des Albumins durch Kreosot, wodurch die Fleischstücke mit einer für die atmosphärische Luft undurchdringlichen Schicht umgeben werden.

Die Methode der Einbalsamirung von Leichen nach Gannal besteht der Hauptsache nach in Injection von Auflösungen der schwefelsauren oder essigsauren Alaunerde und arsenigen Säure. Zur Erhaltung von anatomischen Präparaten, welche noch weiter zerlegt werden sollen, reichen die Salze der Alaunerde aus, man lässt hier besser die gefährliche arsenige Säure weg. Sucquet empfahl zu diesem Zwecke die Injection einer Auflösung des schwefligsauren Natrons und Eintauchen der Präparate in Zinkchlorür. Robin redete dem unterschwefligsauren Zink, welches so leicht dargestellt werden kann, das Wort.

Die Methode, nach welcher die alten Aegypter ihre Leichen einbalsamirten, ist noch nicht hinreichend erforscht. Nachweislich ist es, dass sie aufser aromatischen Substanzen besonders die antiseptische Kraft des Austrocknens, an der theilweisen Verkohlung der Mumien kenntlich, in Anwendung brachten. *F.*

Fagin. Diese Substanz ist von Buchner und Herberger in den Bucheln, Bucheckern, den Früchten der *Fagus silvatica* aufgefunden worden. Sie ist aber bis jetzt nur sehr unvollständig gekannt. Nach Zanon erhält man dieselbe auf folgende Weise: durch Pressen von Oel befreite Bucheln werden durch Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit mit Kalkhydrat vermischt und verdunstet, der Rückstand mit Spiritus extrahirt und die Lösung abgedampft. Aus dem zurückbleibenden Extract zieht Wasser das Fagin aus und hinterlässt dasselbe beim Verdampfen als eine schön gelbe, zähe, süfslich und zugleich kratzend schmeckende Masse, die alkalisch reagirt und mit Schwefelsäure ein in Prismen krystallisirendes, graugelbes Salz liefern soll. Das Fagin ist für sich nicht unzersetzt destillirbar, soll aber mit Alkohol und Wasserdämpfen überdestilliren. Alkohol und Wasser sollen es leicht, Aether nur wenig lösen, concentrirte Säuren es zerstören. *V.*

Fahlerz (*Cuivre gris. — Grey copper*). Zufolge H. Rose's zahlreichen Analysen von Fahlerzen kann deren Zusammensetzung durch die Formel $4RS . R_2S_3 + 2(4R_2S . R_2S_3)$ repräsentirt werden, in

welchem Ausdruck RS hauptsächlich = FeS und ZnS (mitunter auch = HgS), $R_2S = Cu_2S$ und AgS, $R_2S_3 = Sb_2S_3$ und As_2S_3 zu setzen ist. Dass Klaproth's Analysen zehn verschiedener Fahlerze keine Resultate gegeben haben, welche mit dieser Formel in genaue Uebereinstimmung zu bringen sind, liegt ohne Zweifel gröſstentheils an den weniger vollkommnen chemischen Trennungsmethoden der damaligen Zeit. Berzelius hat an der Rose'schen Formel nur das auszusetzen, dass 4 : 3 ein ungewöhnliches Verhältniss der Schwefelmengen in den Basen zu den in den Säuren abgiebt. Soll diese Formel sowohl für die silberhaltigen wie für die nicht silberhaltigen Fahlerze gelten, so scheint dies zu der Annahme zu führen, dass das Atomgewicht des Silbers nur halb so groſs sey, als es von Berzelius bestimmt wurde, wodurch sich nämlich AgS zu Ag_2S verändert, in welcher Form dasselbe eine analoge Zusammensetzung mit Cu_2S erhält. Diese Annahme gewinnt allerdings dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass das Product aus der specifischen Wärme des Silbers (Dulong und Petit, Regnault) und dem älteren Atomgewichte desselben sehr nahe die doppelte constante Zahl giebt. Auch kann der Umstand, dass Glaserz (AgS oder also Ag_2S) und Kupferglanz (Cu_2S) nicht dieselbe Krystallform besitzen, nach G. Rose's Untersuchungen nicht länger als ein Einwurf gegen die in Rede stehende Ansicht betrachtet werden, indem der genannte Forscher gefunden hat, dass der Kupferglanz durch Schmelzen und nachmaliges Erstarren seine Form in die des Glaserzes umändert. Auf der anderen Seite aber giebt es Gründe, welche gegen jene Herabsetzung des Silber-Atomgewichtes zu sprechen scheinen. Berzelius wendet nämlich ein, dass zufolge einer solchen Annahme Chlorsilber und Chlorblei, sowie gewisse mit einander isomorphe Silber- und Natronsalze keine analoge Zusammensetzung und dass Mennige und Natriumsuperoxyd die unwahrscheinliche Formel R_4O_3 erhalten würden. Welche dieser Ansichten die richtige sey, bleibt einstweilen unentschieden; jedenfalls hat es aber in neuester Zeit viel Wahrscheinlichkeit gewonnen, dass zwei Verbindungen RS und R_2S mit einander isomorph seyn können (s. Isomorphie, polymere). — Die Krystallform des Fahlerzes ist hemiedrisch-tesseral; das Tetraëder die vorherrschende Gestalt. Spaltbarkeit: oktaëdrisch, sehr unvollkommen. Bruch: muschlig bis uneben. Härte: zwischen Kalkspath und Flussspath. Spec. Gew.: 4,7 — 5,2. Farbe: stahlgrau bis eisenschwarz. Metallglanz. — Das Fahlerz findet sich am häufigsten auf Gängen in der Ur-, Uebergangs- und Flötz-Formation, seltener auf Lagern im Urgebirge. — Ein zu den Fahlerzen gehöriges Mineral ist der Tennantit (s. d.). — Zur chemischen Analyse der Fahlerze bedient man sich am zweckmäſsigsten der H. Rose'schen Methode, nach welcher das gepulverte Mineral in einem Strome von Chlorgas erhitzt wird. Hierdurch theilt sich die Analyse in die der verflüchtigten und in die der nicht flüchtigen Chlormetalle, was eine groſse Erleichterung bei der weiteren Trennung gewährt. *Th. S.*

Fahlunit, auch Triklasit genannt, ist ein Mineral, welchem nach Hisinger's und Trolle-Wachtmeister's Analysen, die Formel $3RO \,.\, 2SiO_3 + 3\,(Al_2O_3 \,.\, SiO_3) + 6HO$ beigelegt wurde. Das Glied RO repräsentirt hier Talkerde, Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalkerde, Natron und Kali, das Glied RO_3 Thonerde und Eisenoxyd. Die Zusammensetzung dieses Minerals kann jedoch auch auf eine andere

Weise gedeutet werden (s. Isomorphie, polymere). Die Krystallform des Fahlunits ist monoklinoëdrisch (2- und 1gliedrig), anscheinend identisch mit der des Cordierits. Haidinger hält den Fahlunit für eine Pseudomorphose nach dem letzteren Minerale. Bruch: splittrig. Härte: etwas gröfser als die des Apatits. Spec. Gew. = 2,6. Farbe: grünlich, gelblich, bräunlich bis schwarz. Glanz: schwach, nur auf Krystallflächen deutlich. — Hat sich bis vor Kurzem nur in der Fahluner Gegend gefunden, ist neulich aber in bedeutender Menge in der Nähe der Stadt Krageröe im südlichen Norwegen angetroffen worden. Am erstgenannten Orte findet er sich theils in Bleiglanz und Kupferkies, theils in Talk- und Chloritschiefer, am letztgenannten in Talk-Glimmermassen eingewachsen, welche untergeordnete Zonen des dortigen Urgneuses bilden.

Th. S.

Faradayin s. Caoutschuköl. Bd. II. S. 72.

Farbe. Unter Farbe versteht man die eigenthümlichen Arten des Lichtes, welche bei der Brechung und Interferenz (s. Art. Licht) weifser Lichtstrahlen auftreten und welche die uns umgebenden Körper in unser Auge senden, wenn sie vom Lichte getroffen werden. Die letzteren unterscheidet man auch wohl durch den Namen Farben der natürlichen Körper. — Endlich versteht man unter Farbe nicht selten auch die Farbmaterialien, womit man in der Technik solche Substanzen überzieht, welchen eine bestimmte Farbe ertheilt werden soll.

Die Farbe ist für den Chemiker und Mineralogen ein charakteristisches Unterscheidungszeichen, ferner ist die Erklärung der natürlichen Farben eins derjenigen noch dunklen Probleme der Physik, zu deren Aufhellung die Chemiker und Physiker gleichmäfsig beitragen können, und es wird daher gerechtfertigt erscheinen, wenn die dermaligen Kenntnisse und Ansichten über diesen Gegenstand hier dargelegt werden.

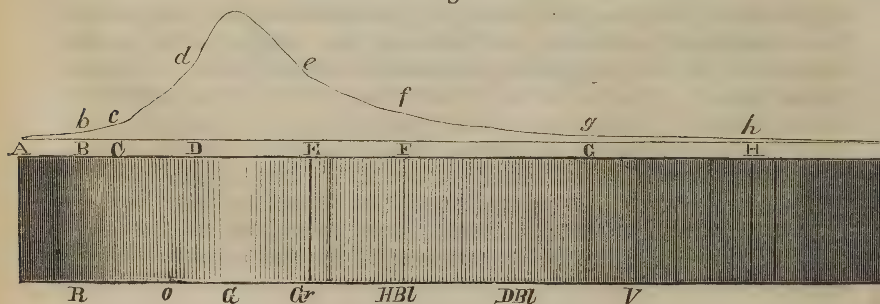
1. Farben durch Brechung oder prismatische Farben. Newton bewies zuerst, dass das weifse, ungefärbte Sonnenlicht eine unzählige Menge von Farbenstrahlen enthalte und durch Brechung in dieselben zerlegt werden könne. Wenn man in ein völlig finsteres Zimmer durch eine senkrechte Spalte von etwa 2 Ctm. Höhe und 0,5 mm. Breite mittelst eines Heliostates einen Streifen Sonnenlichtes in unveränderlicher wagerechter Richtung eintreten, und auf die eine Seitenfläche eines Flintglasprisma's von 60° brechendem Winkel fallen lässt, so erfährt, wenn die brechende Kante des Prisma's senkrecht steht, jeder einzelne Strahl eine Ablenkung in wagerechter Richtung. Stellt man senkrecht auf die Richtung des mittleren Strahles in dem abgelenkten Lichtbüschel in einiger Entfernung hinter dem Prisma einen weifsen Schirm auf, so bietet sich dem Beobachter ein prachtvolles Farbenbild dar. Es ist bedeutend breiter als der Lichtstreif vor seinem Eintritt in das Prisma war; die am wenigsten abgelenkten Strahlen sind Roth; es folgen hierauf Orange, Gelb, Grün, Hellblau, Dunkelblau und Violet in allmäligen Uebergängen. Diese Farben theilen sich übrigens nicht gleich in die ganze Länge des Bildes. Theilt man letztere in 360 gleiche Theile, so werden etwa 56 Theile von Roth, 27 von Orange, 27 von Gelb, 46 von Grün, 48 von Gelbblau, 47 von Dunkelblau und 109 von Violet eingenommen. Es lassen sich indessen weder die Grenzen des ganzen Farbenbildes, noch die der einzelnen Farben mit absoluter Schärfe angeben. —

Betrachtet man dieses Farbenbild durch ein gleiches Prisma in umgekehrter Lage, so gewahrt man auf dem weiſsen Schirme nur einen hellen Fleck, zum Beweise, dass die verschiedenfarbigen Strahlen wirklich im weiſsen Sonnenlicht enthalten waren und dass sie, wie durch verschieden starke Brechung getrennt, so durch eine gleich verschiedene Brechung im umgekehrten Sinn wieder in weiſses Licht vereinigt werden können. Diese Analyse des weiſsen Lichtes durch das Prisma wird *Farbenzerstreuung* genannt.

Davon, dass die ungleiche Brechbarkeit die Ursache der Farbenzerstreuung ist, überzeugt man sich leicht, wenn man in dem Schirm an der Stelle der rothen, der gelben oder blauen Strahlen Oeffnungen anbringt, und die hindurch gehenden Lichtbüschel zum zweitenmal der Wirkung eines Prisma's aussetzt. Je näher ein Strahl am blauen Ende des Farbenbildes liegt, desto stärker wird er abgelenkt. Zugleich aber giebt das zweite Prisma noch eine abermalige Farbenzerstreuung zu erkennen, woraus offenbar hervorgeht, dass an jeder Stelle des ersten Farbenbildes noch Strahlen von ungleicher Brechbarkeit auftreffen. Der Grund hiervon ist, dass jede senkrechte Lichtlinie in der angewandten Lichtspalte ein eigenthümliches Farbenlicht giebt, und dass diese verschiedenen Bilder auf dem weiſsen Schirme sich nur theilweise decken. Je enger man die Lichtspalte wählt, und je weiter man den Schirm von dem Prisma entfernt, desto reiner oder *homogener*, aber auch desto lichtschwächer wird die Erscheinung.

Bei weitem am reinsten aber erhält man das Farbenbild, wenn man ein Prisma von vollkommen gleichartiger Masse vor dem Objectivglase eines guten Fernrohrs anbringt, nachdem man das Augenglas des Rohrs so eingestellt hat, dass man die Spalte, durch welche das Licht in das dunkle Zimmer dringt, scharf begrenzt erblickt. Indem *Fraunhofer* auf diese Weise das Farbenbild beobachtete, fand er sämmtliche Theile desselben mit schwarzen Linien von gröſserer oder geringerer Breite durchschnitten, welche mit der brechenden Kante des Prisma's parallel liefen. Diese dunklen Zwischenräume (nach späteren Beobachtungen *Brewster's* etwa 2000) beweisen, dass die Farbenstrahlen von der Brechbarkeit, wie sie diesen Stellen zukommt, im weiſsen Sonnenlichte ganz fehlen. Sie geben diesen Beweis, weil sie unverändert auftreten, so lange man directes oder zurückgeworfenes Sonnenlicht anwendet, die feste oder flüssige Masse des Prisma's mag seyn, welche sie will, während bei Anwendung anderer Lichtquellen diese Streifen entweder fehlen, oder durch andere dunkle oder helle Linien ersetzt sind. Das Farbenbild eines Flintglasprisma's bietet den Anblick, den Figur 1

Fig. 1.



zeigt. Da die schwarzen Linien das einzige Mittel abgeben, bestimmte Stellen im Farbenbilde unzweideutig zu bezeichnen, so wählte Fraunhofer zu diesem Zweck insbesondere die Linien *B* und *C* im Roth, *D* im Orange, *E* an der Grenze von Gelb und Grün, *F* im Grün nahe an der Grenze des Blau, *G* im Dunkelblau und *H* im Violet.

Das Gröſsenverhältniss der Farbenräume zwischen diesen dunklen Linien wechselt mit der Substanz des Prisma's und es ist daher zur vollständigen Ermittelung der Farbenvertheilung, welche die Substanz irgend eines Prisma's giebt, die Beobachtung der Brechungscoefficienten (s. Art. Licht) von wenigstens 6 jener Fraunhofer'schen Linien erforderlich. Die folgende Tabelle enthält die Brechungscoefficienten der jenen Stellen entsprechenden Strahlen für Flintglas. —

	Brechungscoeff. im Flintglase.	Wellenlängen in der Luft. Millim.	Helligkeit.
B	1,627749	0,000688	0,032
C	1,629681	0,000656	0,094
D	1,635036	0,000589	0,640
			1,000
E	1,642024	0,000526	0,480
F	1,648260	0,000484	0,170
G	1,660285	0,000429	0,031
H	1,671062	0,000393	0,006

Die Fortpflanzung des Lichtes beruht auf Wellenbewegung und die verschiedenen Farben sind durch eine verschiedene Schwingungsdauer und demnach auch durch Wellen von verschiedener Länge bedingt (s. Artikel Licht). Die längsten Wellen entsprechen den rothen, die kürzesten den brechbarsten violeten Strahlen. Das Beugungsfarbenbild, welches mit Hülfe von feinen Gittern beobachtet wird und dieselben schwarzen Linien enthält, wie das Farbenbild des Prisma's, gestattete Fraunhofer die genaue Messung der jenen Linien entsprechenden Wellenlängen. Dieselben sind in die obige Tabelle aufgenommen, um bei der Erklärung der Entstehung natürlicher Farben benutzt zu werden. Zu demselben Zwecke hat man auch auf den verschiedenen Grad der Lichtstärke Rücksicht zu nehmen, welchen die einzelnen Theile des prismatischen Farbenbildes darbieten.

Fraunhofer hat, indem er die Lichtstärke der hellsten Stelle zwischen der Linie *D* und *E* als Einheit annahm, die in der obigen Tabelle enthaltenen Zahlen als Maaſse der Helligkeit in der Nachbarschaft der dunklen Linien gefunden. Die Zu- und Abnahme der Helligkeit wird durch die in der Figur 1 dargestellte Curve *A*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, *I* versinnlicht. Nimmt man die Lichtmenge im Raume *DE* zur Einheit, so ist die im Raume $BC = 0{,}021$, im Raume $CD = 0{,}299$, in $EF = 0{,}238$, in $FG = 0{,}185$, in $GH = 0{,}035$. Die Ursache dieser ungleichen Helligkeit kann entweder eine objective seyn, also in gröſserer Schwingungsweite der mittleren, insbesondere der gelben Strahlen bestehen, oder sie kann eine subjective seyn, und auf einer für gewisse Schwingungsdauer vorzugsweisen starken Resonanzfähigkeit der Netzhaut beruhen, worüber man die Ansichten von Melloni[1]) und von A. Seebeck[2]) nachlesen kann.

---

[1]) Pogg. Ann. LVI., 574. [2]) Pogg. Ann. LXII., 571.

Wie schon angeführt, entsteht aus der Wiedervereinigung aller prismatischen Farbenstrahlen weifses Licht. Das Licht nimmt dagegen jedesmal eine Färbung an, sobald man eine oder mehrere Farben von der Vereinigung ausschliefst. Unterdrückt man z. B. die rothen Strahlen, so entsteht aus der Mischung der übrigen eine grüne Farbe. Unterdrückt man Roth und Orange, so geht der grüne Ton in's Blaue über. Die grüne Farbe im ersten Fall würde das von der Vereinigung ausgeschlossene Roth, der blaue Ton im zweiten Falle würde die Mischung von Roth und Orange zu Weifs ergänzen. Zwei Farbenmischungen, welche geeignet sind, durch ihre Vereinigung Weifs zu erzeugen, heifsen in Beziehung auf einander Complementärfarben.

Die Darstellung des weifsen Lichtes aus den sieben Farben, sowie der zu irgend einer Farbe gehörigen Complementärfarbe, kann, wenn auch nicht in gröfster Vollkommenheit, mittelst des Farbenkreises geschehen. Dieser Farbenkreis muss rasch um eine Axe, welche durch seinen Mittelpunkt geht, gedreht werden können. Er wird in Sectoren getheilt, in welche die sieben Farben möglichst schön und rein so aufgetragen werden, dass das Roth $60\frac{3}{4}^0$, Orange $34\frac{1}{4}^0$, Gelb $54\frac{2}{3}^0$, Grün $60\frac{3}{4}^0$, Hellblau $54\frac{2}{3}^0$, Dunkelbau $34\frac{1}{4}^0$, Violet $60\frac{2}{3}^0$ einnimmt. Bei hinlänglich schneller Drehung dieser Scheibe vermischen sich die Eindrücke aller Farben zu einem Grauweifs. Bedeckt man dagegen einzelne Farben mit schwarzen Sectoren von Pappe, so erhält man bei der Drehung aus der Mischung der übrigen die entsprechende Complementärfarbe.

2. Interferenzfarben. Wenn zwei homogene, gleichgefärbte Strahlen einen gemeinsamen Eindruck im Auge hervorbringen, so hängt ihre Wirkung nach den einfachsten Grundsätzen der Wellenbewegung (s. Art. Licht) von der Schwingungsphase ab, welche beide Strahlen an einem und demselben Punkte zeigen. Beträgt der Gangunterschied derselben eine halbe Wellenlänge oder irgend eine ungerade Anzahl halber Wellenlängen, so löschen sie sich, vorausgesetzt dass sie gleiche Lichtstärke haben, vollkommen aus. Sie summiren dagegen ihre Wirkung, wenn der Gangunterschied gleich Null oder gleich irgend einer Anzahl ganzer Wellenlängen ist. Es folgt aus dieser Betrachtung, dass an einem Punkte, an welchem zwei weifse Lichtstrahlen von verschiedener Phase zusammentreffen, jedesmal eine Färbung eintreten muss. Ihr Gangunterschied hat ein verschiedenes Verhältniss zu den Wellenlängen der verschiedenen Farbenstrahlen. Er kann einer ungeraden Anzahl halber Wellenlängen für die eine und einer geraden Anzahl Wellenlängen der anderen Farbe gleichkommen. Die erstere Farbe verlischt, und die Complementarfarbe derselben tritt verstärkt auf. Verschieden grofse Wege, welche weifse Lichtstrahlen bei der Zurückwerfung an der oberen und unteren Grenze dünner, durchsichtiger Mittel (Newton'sche Farbenringe), oder bei dem Durchgang durch enge Spalten und bei dem Vorbeigehen an den Kanten undurchsichtiger Körper (Beugung; die schillernden Farben mancher Vogelfedern, des Perlmutters, des Opals gehören dahin) zurücklegen, ferner die ungleiche Geschwindigkeit, womit das in zwei Strahlenbüschel gespaltene Licht in krystallisirten Mitteln fortgeht (doppelte Brechung), sind ebenso viele Ursachen des Gangunterschiedes zusammenwirkender Lichtstrahlen und somit auch Ursachen der mannichfachsten und prachtvollsten Farben-

erscheinungen. Man darf dieselben daher unter dem gemeinsamen Namen Interferenzfarben begreifen. —

Unter allen Interferenzfragen dienen vorzugsweise die Newton'schen Farbenringe oder die Farben dünner Blättchen zum Ausgangspunkte für die Erklärung der Farben der natürlichen Körper und es sollen darum die in Artikel Licht erörterten Gesetze dieser Farbenerscheinung hier kurz aufgeführt werden.

1. Lässt man auf zwei sehr wenig gegen einander geneigte ebene Glasplatten homogenes rothes Licht senkrecht einfallen, so bemerkt man an dem Ende, an welchem die Platten fest auf einander gedrückt sind, einen schwarzen Streif. Obgleich hier ein Wegunterschied nicht stattfindet, so wird doch die Schwingungsphase des an der oberen Fläche der unteren Platte zurückgeworfenen Lichtes um $\frac{1}{2}$ Wellenlänge geändert, so dass dasselbe das an der unteren Fläche der oberen Platte reflectirte Licht aufhebt. Es folgen nun abwechselnd helle und dunkle Streifen, helle da, wo die zwischen beiden Platten befindliche Luftschicht eine Dicke von $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{5}{4}$... Wellenlängen des rothen Lichtes beträgt oder wo dieselbe gleich 0,000172; 0,000516; 0,000860 ... Millimeter ist. Der Wegunterschied beider Strahlen ist hier $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$... Wellenlängen und dazu die um $\frac{1}{2}$ Welle geänderte Phase des unten reflectirten Strahles, giebt für die hellen Streifen Gangunterschiede von 1, 2, 3... ganzen Wellenlängen, so dass man nichts Anderes als verstärktes Licht erwarten kann. Den dunklen Streifen entsprechen die Dicken 0, $\frac{2}{4}$, $\frac{4}{4}$... Wellenlängen, oder 0; 0,000344; 0,000688 Millimeter, also Phasenunterschiede von $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$... Wellenlängen.

2) Im violeten Lichte rücken die Streifen enger zusammen, wie wegen der kürzeren Wellenlänge desselben nicht anders zu erwarten ist; überhaupt stehen die Durchmesser der Ringe in verschiedenfarbigem Lichte im Verhältniss der Wellenlängen.

3) Im durchgehenden Lichte sieht man dieselbe Erscheinung mit dem Unterschiede, dass die hellen und dunklen Streifen ihre Stelle gewechselt haben.

4) Im weifsen Lichte decken sich die Streifen der verschiedenen Farben theilweise und in der Farbenreihe, welche hier auftritt, hat man verschiedene Ordnungen unterschieden, welche hier aufgezählt werden sollen, da sie in den meisten Fällen als Normalscala zur Bezeichnung der Farbennüancen dienen. Wenn man auf eine ebene Glasplatte von guter Politur ein convexes Glas von grofser Brennweite andrückt, so bemerkt man im zurückgeworfenen Lichte die folgende Farbenreihe.

Erster Ring oder erste Ordnung: Schwarz, sehr blasses Blau, glänzendes Weifs, Gelb, Orange, Roth.

Zweiter Ring oder zweite Ordnung: dunkles Purpurroth oder Violet, Blau, Grün (sehr unvollkommen, ein Gelbgrün), lebhaftes Gelb, Carmoisinroth.

Dritter Ring oder dritte Ordnung: Dunkelblau, Blau, volles Grasgrün, schönes Gelb, Blassroth, Carmoisin.

Vierter Ring oder vierte Ordnung: Grün (matt und bläulich), blasses Gelbroth, Roth.

Fünfter Ring oder fünfte Ordnung: Blasses Blaugrün, Weifs, Blassroth.

Sechster Ring oder sechste Ordnung: Blasses Blaugrün, Blassroth.

Siebenter Ring oder siebente Ordnung: Sehr blasses Blaugrün, sehr blasses Roth.

Es lässt sich genau angeben, in welcher Stärke die Elementarstrahlen des prismatischen Bildes in den hier enthaltenen Mischfarben enthalten sind. Doch wollen wir hier auf diesen Gegenstand nicht weiter eingehen.

5) Im durchgehendeu Lichte ist die Erscheinung zu der in Nro. 4 beschriebenen rein complementär.

Seifenblasen oder Blättchen von dünn ausgeblasenem Glase zeigen diese Farben besonders lebhaft. Die Farben des angelaufenen Stahles kommen auf gleiche Weise mittelst einer dünnen durchsichtigen Oxydschicht zu Stande.

3. Die Farben der natürlichen Körper. Farben zeigen die Körper nur, wenn sie dem Lichte ausgesetzt sind, und die Beschaffenheit dieser Farben hängt von der Beschaffenheit des Lichtes ab. Weiſse Körper erscheinen, wenn sie den homogenen rothen Strahlen des Farbenbildes ausgesetzt werden, vollkommen roth; in den gelben Strahlen gelb und im blauen Felde blau. Ohnedem würde das prismatische Farbenbild auf dem Schirme gar nicht sichtbar werden. Körper von reiner rother Farbe haben dagegen im gelben und noch mehr im blauen Felde ein dunkles, aschfarbenes Ansehen, und ähnlich verhalten sich blaue Körper in den rothen Strahlen. Es sind dies Beweise genug, dass die Farbe der Körper nicht an denselben haftet, sondern nur durch eine besondere Beziehung des Lichtes zu denselben bedingt wird. Man ist durch die angeführten Thatsachen zu dem Schlusse vollkommen berechtigt, dass ein Theil der im weiſsen Lichte enthaltenen Farbenstrahlen in der Masse der farbigen Körper erlischt und dass die Mischung der übrigen Strahlen, welche, von dem Körper ausgehend, zum Auge gelangen, jenem seine eigenthümliche Farbe ertheilen.

Es ist hier der Ort, einiger Versuche zu erwähnen, welche den Zweck hatten, zu zeigen, dass die auſserordentliche Mannichfaltigkeit der Farben, welche von der Natur geboten wird, durch Mischung prismatischer Farben hervorgebracht werden können. Mayer nahm an, alle Farben seyen Mischungen von Roth, Gelb und Blau und construirte zur Darstellung der Mischfarben das Farbendreieck. Dasselbe ist ein gleichseitiges Dreieck, welches durch Parallellinien mit den Seiten, deren jede in eine Anzahl z. B. 100 gleicher Theile getheilt ist, in eine Menge kleiner gleichseitiger Dreiecke, also in unserem Falle in 4950 zerlegt wird. Mayer legt das ganze Dreieck mit Ausnahme der an einer Seite liegenden Reihe mit einem verdünnten Gummiguttton an. Er wiederholt dieses dann, indem er die zwei unteren Reihen freilässt u. s. f., ſo dass nur das letzte Dreieckchen in der Ecke die volle gelbe Färbung erhält. Dieselbe Operation wird nun mit Berlinerblau und Carmin in Beziehung der beiden anderen Seiten des Dreiecks wiederholt. Die an dem Umfange des Dreiecks zunächst liegenden Felder enthalten zwischen Gelb und Blau 98 Nüancen von Grün, zwischen Blau und Roth ebenso viele Abwechselungen von Violet und zwischen Roth und Gelb die verschiedenen Arten des Orange. Die in der Mitte des Dreiecks liegenden Felder zeigen noch zusammengesetztere Mischfarben. — Zu ähnlichem Zwecke hat Calau eine Farbenpyramide, und Runge eine Farbenkugel construirt. Auf letzterer enthält ein gröſster

Kreis an drei um 120° von einander entfernten Punkten reines Gelb, Blau und Roth; zwischen diesen Punkten aber dieselben Mischungen, welche am Umfange des Mayer'schen Dreiecks auftreten. Nach dem einen Pole dieses grofsen Kreises hin gehen die Farbennüancen desselben allmälig in Schwarz, nach dem anderen Pole allmälig in Weifs über.

Wenn man auch mit Hülfe eines dieser Mittel leicht die 30000 Farben darstellen kann, welche die römischen Künstler in der Mosaik unterscheiden, so wird man doch begreiflicher Weise nie die Reinheit und Mannichfaltigkeit der Farben der Natur erreichen.

Indessen sieht man auch ohnedem ein, dass die Anzahl der Farbentöne, welche aus den prismatischen Bildern, die uns unsere verschiedenen Lichtquellen liefern, zusammengesetzt werden können, unbegrenzt ist, und die Erklärung der Bildung der natürlichen Farben wird vielmehr darin bestehen, nachzuweiseu, auf welche Art einzelne Strahlen des weifsen Lichtes in den farbigen Körpern ausgelöscht werden.

Ehe wir die bis jetzt gemachten Versuche einer solchen Erklärung mittheilen, führen wir noch eine von Newton gegebene empirische Regel an, wornach die Farbe einer Mischung gefunden wird, wenn ihre Bestandtheile bekannt sind. Diese Regel beruht zwar nicht auf wissenschaftlicher Grundlage, bewährt sich aber in der Erfahrung so gut, dass sie in der Farbentheorie mit Nutzen gebraucht werden kann. Man theilt eine Kreislinie in 7 Theile, und trägt in jeden derselben eine der 7 prismatischen Farben ein, so dass dem Roth, dem Grün, dem Violet Bogen von 60°45′, dem Orange und Dunkelblau von 34°11′ und dem Gelb und Hellblau von 54°41′ entsprechen. Es versteht sich übrigens, dass nur die Mitte dieser Bogen die genannten Farben ganz rein enthalten, dass von da aus zu den nächsten Farben aber gerade so gut Uebergänge stattfinden, wie in dem prismatischen Farbenbilde. Wenn nun aus Elementarfarben eine Mischfarbe gebildet werden soll, so denkt man sich auf die Schwerpunkte der entsprechenden Bogen des Farbenkreises Gewichte gesetzt, welche den Intensitäten der zu mischenden Elementarfarben proportional sind. Man bestimmt alsdann den Schwerpunkt dieser Gewichte und verbindet denselben mit dem Mittelpunkt des Kreises. Die Verbindungslinie weist auf die Mischungsfarbe hin, und letztere nähert sich um so mehr dem Weifs, je kürzer die Verbindungslinie ist. Fällt der gesuchte Schwerpunkt in den Mittelpunkt des Kreises selbst, so ist die Mischung reines Weifs.

Der einfachste Ausdruck, in welchen man die Enstehung natürlicher Farben gewöhnlich zu fassen pflegt, ist der, dass man sagt, es werden nur gewisse Farbenstrahlen des weifsen Lichtes von dem farbigen Körper zurückgeworfen, und die übrigen, welche eine complementare Farbe bilden, dringen in die Masse des Körpers ein und werden, wenn derselbe undurchsichtig ist, vollständig verschluckt oder absorbirt. Man muss nebenbei als ausgemacht betrachten, dass die Farbe eines Körpers nur erst bei einer bestimmten Dicke desselben zu Stande kommt; denn alle Körper nehmen, wie stark sie auch gefärbt seyn mögen, durch Verminderung der Dicke einen helleren Ton an. Der Strich gefärbter Mineralien ist immer blasser als die eigenthümliche Farbe derselben. Gefärbte durchsichtige Gläser und Flüssigkeiten werden farblos, wenn sie in hinlänglich dünnen Schichten angewandt werden. Scheinbar farblose Körper, wie Luft und Wasser,

nehmen in sehr tiefen Schichten Farbe an, wie z. B. Luft die blaue, das Wasser die grüne Farbe.

In jedem Falle müssten, der obigen Ansicht über die Entstehung der Farben gemäfs, die gefärbten durchsichtigen, sowie die undurchsichtigen Mittel, letztere bei hinlänglich dünner Schicht im durchgehenden Lichte jedesmal die complementäre Farbe zu derjenigen zeigen, welche man beim reflectirten Lichte beobachtet. Die Luft, welche, wie man bei untergehender Sonne beobachtet, vorzugsweise die rothgelben Strahlen durchlässt, dagegen, wie bekannt, die blauen reflectirt; das Meerwasser, welches im zurückgeworfenen Lichte grün, und nach dem Berichte der Taucher purpurroth erscheint; das Gold, welches das gelbe Licht zurückwirft und in dünnen Schichten das blaue durchlässt, scheinen diese Ansicht zu bestätigen. Die meisten durchsichtigen gefärbten Mittel aber zeigen im durchgehenden Licht dieselbe Farbe wie im zurückgeworfenen und nöthigen zu der Annahme, dass ein Theil der im weifsen Lichte enthaltenen Strahlen entweder in der Masse des Körpers eine vollständige Vernichtung oder Absorption erleidet, oder dass der Zustand des Lichtäthers in diesen Körpern der Art sey, dass er die in jenen Strahlen entsprechenden Schwingungsbewegungen weder aufzunehmen, noch fortzupflanzen vermöge.

Manche durchsichtige, gefärbte Körper bieten die besondere Eigenthümlichkeit dar, dass sie bei zunehmender Dicke nicht blofs wie andere Körper dunkler werden, sondern auch ihre Farbe wechseln. Solche zweifarbige oder dichromatische Mittel sind z. B. die gelben Gläser, deren Farbe bei zunehmender Dicke durch Braun in Roth übergeht; ferner Auflösungen von Saftgrün und salzsaurem Chromoxyd, welche in dünneren Schichten grün sind, bei wachsender Dicke aber durch eine schwarzgelbe, bräunliche Färbung in Blutroth übergehen, endlich das Smalteglas, welches in geringen Dicken rein blau ist, bei sehr grofsen Dicken aber eine tiefrothe Farbe zeigt.

Zur Erklärung des Phänomens, welches z. B. das salzsaure Chromoxyd darbietet, reicht hin, eine sehr starke Absorption der orangen, gelben, blauen und violeten Strahlen, eine weniger starke für die grünen und nur eine sehr geringe Absorption für die äufsersten rothen Strahlen anzunehmen, so dass, wenn man eine Curve construirte, deren Ordinaten den Grad der Durchsichtigkeit für die verschiedenen Farbenstrahlen des Spectrums darstellen, diese zwei Maxima, eines für die grünen und ein zweites höheres für die äufsersten rothen Strahlen erhalten würde. Herschel[1]) wählt zur Erläuterung das folgende Zahlenbeispiel: Es sey für das salzsaure Chromoxyd und die Einheit der Dicke die Absorption der äufsersten rothen Strahlen 0,1; der mittleren rothen, orangen und gelben 0,9; der grünen 0,5; der blauen, dunkelblauen und violeten 0,9; ferner bestehe ein Bündel weifsen Lichtes aus 10000 gleich stark leuchtenden Strahlen, welche in die verschiedenen Farben so vertheilt sind, wie die erste Spalte der folgenden Tabelle angiebt; so zeigen die folgenden Spalten derselben, wie viele jener Strahlen nach Durchlaufung der 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6fachen Dickeinheit noch übrig sind.

*) Vom Licht, übersetzt von Schmidt, Seite 248.

	Anfangs.	1fache Dicke.	2fache Dicke.	3fache Dicke.	4fache Dicke.	5fache Dicke.	6fache Dicke.
Aeuſserstes Roth . .	200	180	162	146	131	118	106
Roth und Orange .	1300	130	13	1	0	0	0
Gelb	3000	300	30	3	0	0	0
Grün	2800	1400	700	350	175	87	43
Blau	1200	120	12	1	0	0	0
Dunkelblau . . .	1000	100	10	1	0	0	0
Violet	500	50	5	0	0	0	0

Durch die starke Absorption der orangen, gelben und blauen Strahlen wird anfänglich etwa bis zur dritten und vierten Schicht das Grün überwiegend. Nach Durchlaufung der fünften und sechsten Schicht aber macht sich der Einfluss der rothen Strahlen geltend, welche fast ungeschwächt durchgehen, während von den grünen Strahlen nur noch etwa 2 Proc. von der anfänglichen Menge übrig sind.

Um zu erfahren, aus welchen Elementarbestandtheilen irgend eine Farbe gemischt ist, muss man einen Strahlenbüschel derselben durch das Prisma analysiren. Am besten eignen sich hierzu die gefärbten durchsichtigen Substanzen. Man kann einen Streifen weiſsen Sonnenlichtes, welcher durch eine Spalte in's dunkle Zimmer tritt, durch ein gefärbtes Glas oder durch eine farbige Flüssigkeit gehen lassen und dann mit dem Prisma zerlegen, oder man kann dieses Licht zuvor zerlegen und es dann durch das gefärbte Mittel betrachten; es wird dies für das Resultat der Beobachtung gleichgültig seyn. Man bemerkt alsdann immer, dass einzelne Theile des prismatischen Farbenbildes geschwächt, wie mit einem Schatten überzogen sind, oder auch, dass an die Stelle der Farben völlig dunkle Räume treten, oder endlich, dass scharf begrenzte senkrechte schwarze Linien meist in gröſserer Zahl, ähnlich den von Fraunhofer gefundenen Linien die Farben durchschneiden. Diese Erscheinungen sind so mannichfaltig, wie die Farbentöne der Natur. Sie ändern sich nicht nur mit der Art, sondern auch mit der Dicke des durchsichtigen Mittels.

Analysirt man z. B. das Licht, welches durch ein Smalteglas von $1/2$ Millimeter Dicke gegangen, so findet man das äuſserste Roth und das Violet besonders stark, weniger stark das mittlere Roth und mittlere Gelb, noch schwächer Orange und Grün. Bei Anwendung eines Glases von 1 mm. Dicke wird ein Theil des rothen Lichtes vom anderen durch einen breiten, völlig schwarzen Streifen getrennt, übrigens reicht das Roth in völliger gleicher Färbung fast bis zur Linie D des Farbenbildes. Eine schmale schwarze Linie trennt hier das Roth vom Gelb, welches ein gut begrenzter Streif von groſsem Glanz und reiner Farbe ist. Das Grün ist schwach und schlecht begrenzt, das Violet geht fast ohne Verlust hindurch. Bei 2 mm. Dicke behält fast nur das äuſserste Roth und Violet seine Lichtstärke, während die mittleren Farben fast ganz verschluckt werden.

Der eben erwähnte und ähnliche Versuche führten Brewster[1]) zu einer Ansicht über die Mischung der Farben, welche hier erwähnt zu werden verdient. Da nämlich das durch Smalteglas betrachtete Farbenbild eine Menge rother und gelber Strahlen von ganz gleicher Färbung, aber sehr verschiedener Brechbarkeit zeigt, so glaubte Brewster hier-

[1]) Edinburgh Philosophical Transactions, Vol. IX.

aus schliefsen zu dürfen, dass Farbe und Brechbarkeit in keiner nothwendigen Beziehung ständen, und dass also auch Strahlen von verschiedener Farbe eine gleiche Brechung durch das Prisma erleiden könnten. Da in dem Farbenbild, welches man durch Smalteglas betrachtet, Roth von Gelb durch eine schwarze Linie getrennt und das Orange verschwunden ist, so sah Brewster hierin eine Bestätigung seiner Ansicht, dass die Zerlegung des Lichtes durch das Prisma nicht die einzig mögliche sey, sondern noch durch die Absorption in gefärbten Mitteln vervollständigt werden könne.

Da drei Farben, Grundfarben, zur Erzeugung aller möglichen Mischungen ausreichen, so glaubte Brewster auch nicht mehrere annehmen zu müssen, und gestützt auf seine Absorptionsversuche, wählte er hierzu Gelb, Roth und Blau. — Bemerkenswerth ist noch der Umstand, dass Brewster eine über das ganze Farbenbild verbreitete Menge weifsen Lichtes gefunden zu haben angiebt, welches durch das Prisma nicht weiter zerlegbar sey.

Was nun die Erklärung der Art betrifft, wie die Absorption gewisser Farbenstrahlen in den gefärbten Mitteln zu Stande kommt, so könnte man annehmen, dass der besondere Zustand des Lichtäthers in diesen Körpern entweder die Fortpflanzung der Schwingungsbewegung einzelner Farbenstrahlen gar nicht oder doch nicht in der Stärke gestatte, dass dieselben einen wirksamen Eindruck auf das Auge hervorzubringen vermögen. Diese Hypothese wird indessen äufserst unwahrscheinlich, wenn man die Menge von Absorptionen in's Auge fasst, welche Brewster und Miller in dem durch Jod- und Bromgas und in noch gröfserer Ausdehnung in dem durch salpetrigsaure Dämpfe gegangenen Lichte entdeckt haben. Die letztere Gasart z. B. bringt 2000 schwarze Linien in dem prismatischen Farbenbilde einer Lichtflamme hervor, und es möchte schwer seyn, sich einen solchen Zustand des Lichtäthers in dem salpetrigsauren Gase zu denken, dass 2000 verschiedene Lichtgattungen nicht, die dazwischen liegenden aber mit Leichtigkeit fortgepflanzt würden.

Es mag übrigens bei dieser Gelegenheit bemerkt werden, dass die Absorptionserscheinungen in den genannten Gasen die Vermuthung rechtfertigen, dass auch die etwa 2000 Linien, welche man in dem Sonnenlichte aufgefunden hat, von einer Absorption in der Sonnen- und Erdatmosphäre herrühren. Diese Vermuthung erhält eine Bestätigung in der Wahrnehmung Brewster's, dass die Linien von der Höhe über der Meeresfläche, sowie von der Tages- und Jahreszeit nicht ganz unabhängig sind. — Andere Lichtquellen zeigen in dieser Beziehung auch andere Erscheinungen. Das Licht des Sirius hat drei breite Streifen, einen im Grünen und zwei im Blauen. Der Stern Pollux zeigt viele schwache Linien. Das Kerzenlicht hat einen sehr hellen Streifen zwischen Roth und Gelb und einen weniger scharfen im Grünen, überhaupt zeigen die Flammen verschiedener brennbarer Stoffe und das Licht glühender fester Körper die gröfste Mannichfaltigkeit in der Vertheilung von Hell und Dunkel in ihrem prismatischen Farbenbilde. Die meisten Salzarten, mögen sie flüchtig seyn oder nicht, ertheilen den Flammen besondere Farben. Kalksalze z. B. geben Ziegelroth, Strontiansalze ein prächtiges Carmoisin, Baryt- und Kupfersalze Grün oder Blaugrün, Sodasalze, wie namentlich Kochsalz, ein homogenes Gelb.

Eine andere Hypothese über die Natur der Absorption ist zuerst von Newton aufgestellt und neuerdings von Wrede weiter ausgeführt und

mit Glück auf die Erscheinungen angewandt worden, welche Jod- und Bromgas darbieten. Die Ansicht besteht darin, dass die Farben der natürlichen Körper aus der Interferenz der an der Oberfläche und der in verschiedenen Tiefen innerhalb der Substanz zurückgeworfenen Strahlen hervorgehen.

Nimmt man vorläufig an, dass das Licht, welches ein farbiger Körper uns zusendet, aus zwei Theilen bestehe, deren erster von der Oberfläche, der zweite im Inneren der Substanz in einer gewissen Tiefe b zurückgeworfen sey, und dass dabei, wie bei jeder Zurückwerfung, ein gewisser Lichtverlust stattfinde, so wird der zweite schwächere Theil gegen den ersteren einen Gangunterschied 2b erhalten haben, und es werden im weifsen Lichte alle die Farbenstrahlen geschwächt erscheinen, deren halbe Wellenlängen in ungerader Anzahl in dem Verzögerungsraume enthalten sind. Wrede zeigte nun durch sehr einfache mathematische Entwickelungen, dass eine Schwächung des Lichtes dieselben Stellen des prismatischen Lichtes trifft, wenn, wie es in der Natur immer der Fall seyn wird, eine grofse Menge von Zurückwerfungen zwischen der Oberfläche und der ersten Schichte im Inneren stattgefunden hat. Er bewies ebenso, dass die dunkeln Stellen dieselben bleiben, wenn man eine grofse Menge gleichdicker Schichten hinter einander annimmt und deren gemeinsame Wirkung auf das eindringende Licht betrachtet. Nur der Unterschied zwischen der gröfsten und kleinsten Lichtstärke der verschiedenen Stellen nimmt mit der Dicke des absorbirenden Mittels zu. Es ergiebt sich, dass wenn der Verzögerungsraum 2b $1/_{20}$ der Wellenlänge des rothen Lichtes gleich ist, alle Farben nur wenig und sehr nahe gleich stark absorbirt werden, so dass das Mittel durchsichtig und farblos erscheint.

Nimmt man $2b = 1/_4$ Wellenlänge des rothen Lichtes, so kommt das ganze Farbenbild einem Minimum der Lichtstärke näher, insbesondere das violete Ende, so dass der Körper wenig durchsichtig ist und eine in's Rothe gehende Farbe annimmt. Wählt man dagegen den Verzögerungsraum gleich der halben Wellenlänge des grünen Lichtes, so haben alle Farben ein Minimum der Lichtstärke, und wenn dasselbe unter der Grenze der Empfindlichkeit unseres Auges liegt, so ist der Körper undurchsichtig. Je gröfser der Vergröfserungsraum wird, desto mehr Abwechselungen von Hell und Dunkel werden auftreten. Für eine Verzögerung = 0,1 mm. erhält man so viel Absorptionen, als durch das Jodgas.

Da in den verschiedenen Körpern sowohl die Gröfse des Verzögerungsraumes, als auch die Stärke des Lichtverlustes, welcher bei jeder Reflexion eintritt, verschieden angenommen werden kann; da es ferner denkbar ist, dass in einem und demselben Körper zwei oder mehrere Verzögerungsursachen verbunden vorkommen, so scheint es allerdings, als ob aus dieser Hypothese sich alle Abstufungen der Farben der natürlichen Körper, sowie die gröfsere oder geringere Durchsichtigkeit derselben abgeleitet werden könne.

Wrede hat zur Bestätigung seiner Theorie verschiedene Absorptionserscheinungen mittelst Glimmerblättchen nachgeahmt, indem er Lichtstrahlen zum Theil an der hinteren Fläche reflectiren liefs, ehe er sie prismatisch zerlegte. Der Verzögerungsraum des einen Theils gegen den anderen ist hier der in dem Glimmer durchlaufene Weg. Das Farbenbild ist dann von einer um so gröfseren Zahl dunkler Linien durchzogen, je

dicker das Glimmerblatt ist. Wählt man ein schwach beilförmiges Blättchen und biegt es so zu einem Cylinder, dass seine Dicke in wagerechter Richtung abnimmt, so kann man durch Drehen dieses Cylinders die allmälige Vermehrnng der schwarzen Linien beobachten. Auch gab Wrede Anleitung dazu, aus der Beschaffenheit des prismatischen Bildes, insbesondere aus der Lage der schwarzen Linien, einen Rückschluss auf die Art und Gröfse der Verzögerungsursachen zu machen. Es zeigte sich, dass zur Erklärung der Farbenbilder im Jod- und Bromgase eine Verzögerungsursache ausreicht; dagegen in dem Gas der salpetrigen und chlorigen Säure mehrere angenommen werden müssen, was übrigens, da die letzten Gase zu den zusammengesetzten gehören, nicht auffallen kann. — Erman hat neuerdings die Entwickelungen Wrede's noch etwas weiter ausgeführt und Müller die Nachahmung der Absorptionserscheinungen mittelst Gypsblättchen wiederholt.

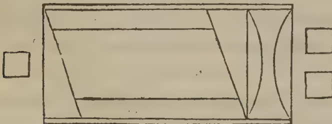
Die Wärme ist nicht ohne Einfluss auf die Absorptionserscheinungen. Das rothe Quecksilberoxyd wird in der Hitze dunkelbraun, Auflösungen von Eisenchlorid und der Eisenoxydsalze werden dunkler etc.

Wenn gefärbte flüssige Substanzen in den Gaszustand übergehen, so ändert sich im Allgemeinen der Farbenton nur wenig, dagegen treten aber in dem Farbenbild des Gases nicht selten eine grofse Menge schwarzer Linien auf, welche die Flüssigkeit nicht zeigte.

4. Die natürlichen Farben der krystallisirten Körper. Die Krystalle des regulären Systems unterscheiden sich, wie in ihrem optischen Verhalten überhaupt, so in Betreff der Lichtabsorption oder Färbung insbesondere in keiner Weise von den nicht krystallisirten Körpern.

Die Krystalle des ein- und einaxigen oder quadratischen, sowie die des drei- und einaxigen oder hexagonalen Systems bilden die Gruppe der optisch einaxigen Körper, d. h. es findet sich in denselben eine Richtung, nach welcher ein Lichtstrahl durchgehen kann, ohne in zwei senkrecht gegen einander polarisirte Lichtstrahlen zerlegt zu werden (S. doppelte Brechung im Artikel Licht), und diese Richtung oder die optische Axe fällt immer mit der krystallographischen Hauptaxe zusammen. — Die meisten einaxigen Krystalle zeigen zwei verschiedene Farben, je nachdem das Licht parallel der optischen Axe, also senkrecht gegen die Endflächen, oder senkrecht zur optischen Axe durch zwei Seitenflächen geht. Haidinger hat diese Farben mittelst eines eigens hierzu construirten Instrumentes, der dichroskopischen Loupe, analysirt. Dieselbe besteht aus einem Spaltungsstück von Doppelspath, Fig. 2, an welches beiderseits Glasprismen von 18⁰ brechendem Winkel, und auf der Seite, die zunächst vor das Auge gehalten wird, eine Loupe, auf der anderen Seite ein Schirm mit einer kleinen quadratischen Oeffnung angebracht sind.

Fig. 2.



Betrachtet man einen optisch einaxigen Krystall senkrecht gegen seine gerade Endfläche mit dieser Loupe, so erhält man zwei Bilder von gleicher Farbe mit derjenigen, welche man mit blofsem Auge wahrnimmt. Haidinger nennt sie Farbe der Basis. Fällt das Licht durch zwei

Seitenflächen, so zeigt das Bild des ordinären Strahles noch die Farbe der Basis, das aufserordentlich gebrochene Bild dagegen eine zweite Farbe, welche von Haidinger Axenfarbe genannt wird, und mit der Basisfarbe gemischt, den Farbenton erzeugt, welchen die Seitenflächen dem unbewaffneten Auge darbieten.

Es beruhen diese verschiedenen Farben auf einer ungleichen Absorption des ordentlichen und aufserordentlichen Strahles, welche demnach von der Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes abhängig zu seyn scheint. — Ein sehr auffallendes Beispiel bietet in dieser Beziehung der Turmalin dar, welcher alles senkrecht zur Axe schwingende Licht, also z. B. jeden parallel der Axe fortgehenden Strahl schon in geringen Dicken vollständig verschluckt. Es können daher parallel der Axe geschnittene Platten dieses Krystalls zur Darstellung polarisirter Strahlen benutzt werden.

Die Farben, welche die einaxigen Krystalle in mittleren Richtungen zeigen, sind Mischfarben aus den Farben der Basis und der Axe.

Wie die optisch einaxigen Krystalle Dichroismus zeigen, so bieten die Krystalle des ein- und einaxigen oder rhombischen, des zwei- und eingliedrigen oder schiefrhombischen und die des ein- und eingliedrigen Systemes, also mit einem Wort die optisch zweiaxigen Krystalle nach drei zu einander senkrechten Richtungen (den Elasticitätsaxen, s. Art. Licht) dem unbewaffneten Auge drei verschiedene Farben dar, eine Eigenschaft, welche Haidinger Trichroismus genannt hat. Bezeichnet man die eine dieser drei Flächenfarben mit A, und die Töne, in welche sie von der dichroskopischen Loupe zerlegt werden, mit b und c, so wird die Flächenfarbe B in die Farbe c und einen anderen Ton a, endlich die Flächenfarbe C in die Farben a und b zerlegt. Diese drei Axenfarben a, b, c entsprechen den Schwingungen der polarisirten Strahlen in Richtung der drei Elasticitätsaxen und beweisen, dass für jede derselben ein anderes Absorptionsverhältniss stattfindet. Für den Cordierit z. B. (Dichroit) ist die Farbe A ein schönes Blau, wenigstens in's Graue ziehend, B ein blasses Blaugrau, C ein blasses Grau, mit wenig Blau; die Axenfarbe a ist gelblichgrau, b rein bläulichgrau, c ein reines Dunkel-Berlinerblau.

Ein zweiaxiger Krystall, welcher sich ähnlich dem Turmalin verhält, ist der durchsichtige Andalusit; die eine seiner Axenfarben (dunkelblutroth) wird bei einiger Dicke des Krystalls gänzlich absorbirt, so dass die Flächenfarben nur noch aus b (olivengrün) und c (ölgrün) und aus Mischungen beider gebildet sind.

5. Die subjectiven oder physiologischen Farben. Die Beziehungen des Auges zu den Farben können hier nur kurz angedeutet werden. Nicht alle Personen sehen das prismatische Farbenbild von gleicher Länge, namentlich gilt dies in Beziehung des violeten Theiles, welcher für manche Augen nur zur Hälfte sichtbar ist. — Die Augen mancher Personen besitzen nur eine sehr beschränkte Unterscheidungsgabe für die Farben. Namentlich kommt die Verwechselung von Roth und Violet mit Grün und Blau nicht selten vor, während Gelb stets richtig erkannt wird. —

Unter subjectiven Farben begreift man solche Farbeneindrücke auf das Auge, welche nicht durch die Gegenwart der entsprechenden Farbe selbst, sondern durch anderweite vorhergegangene oder gleich-

zeitige Eindrücke bedingt sind. — Die bemerkenswerthesten Erscheinungen dieser Art sind die complementären Nachbilder und die farbigen Schatten. — Hat man einen Streifen gefärbten Papieres auf weifsem Grunde und bei guter Beleuchtung einige Zeit unverwandten Blickes betrachtet, so erscheint, wenn das farbige Papier beseitigt wird, ein Bild von gleicher Gröfse in lebhafter complementärer Färbung. Die Stelle der Netzhaut, welche das erste farbige Bild aufnahm, ist gegen den Eindruck dieser Strahlenart abgestumpft und nimmt demnächst aus dem weifsen Lichte die complementären Strahlen vorzugsweise wahr.

Bei farbiger Beleuchtung sieht man die Schatten mit complementärem Tone gefärbt, wie z. B. die Schatten der gelb-roth untergehenden Sonne blau erscheinen. — Man nennt diese Erscheinungen, welche noch keineswegs genügend erklärt sind, Contrastfarben. Z.

Farbenchemie, Lehre von der Zubereitung der Farben nach chemischen Principien.

Farbenzerstreuung s. Farbe und Licht.

Farbstoffe (Pigmente) s. Färberei Bd. III. S. 4.

Farinzucker s. Zucker.

Farnkrautwurzelöl s. fette Oele unter Fette.

Faser, Faserstoff s. Pflanzenfaser.

Faserstoff (thierischer) s. Blut Bd. I. S. 879 und Hämatogenkörper.

Fatisciren, — von *fatiscere*, auseinandergehen, zerfallen. — Mit diesem Ausdrucke bezeichnet man vorzugsweise eine Art der Verwitterung, welche krystallisirte wasserhaltige Verbindungen dadurch erleiden, dass sie ihr Krystallwasser ganz oder zum Theil verlieren, in Folge dessen die vorher festen mehr oder weniger klaren Krystalle eine undurchsichtige und lockere Beschaffenheit annehmen, oder sich in eine voluminöse pulverige Masse verwandeln. Bekannte Beispiele hiervon liefern krystallisirtes neutrales kohlensaures und schwefelsaures Natron, essigsaures Kupferoxyd u. a. m.

Nach Watson[1]) hält die Verwandtschaft fatiscirender Salze zum Krystallwasser in einer trockenen oder unvollkommen mit Wassergas gesättigten Atmosphäre dem Bestreben, denselben sich mit Wasserdampf zu sättigen, bis zu gewissen Temperaturgrenzen das Gleichgewicht. Er hat vom kohlensauren und schwefelsauren Natron gezeigt, dass zwischen dem Thaupunkt und der Temperatur der Luft gewisse Verhältnisse existiren, bei denen jene Salze unverändert bleiben, dass über oder unter diesen Grenzen, wenn bei gleichbleibender Temperatur der Thaupunkt sinkt, oder bei constantem Thaupunkt die Temperatur steigt, das Fatisciren beginnt, umgekehrt aber die fatiscirten Salze ihr Krystallwasser wieder aufuehmen. Krystalle von kohlensaurem Natron beginnen z. B. zu fatisciren, sobald bei einer Temperatur von 14,4^{0}C. der Thaupunkt sich unter 9,4^{0}C. erniedrigt, oder wenn bei einem Thaupunkte von — 9,4^0 die Temperatur der umgebenden Luft 14,4^{0}C übersteigt. Für das schwefel-

[1]) Phil. Mag. Jan. 1838 und Journ. für prakt. Chem. Bd. XIV. S. 112.

saure Natron ist bei der nämlichen Temperatur der Luft die Grenze des Thaupunktes, bis zu dem die Krystalle noch nicht fatisciren, = 10° C.

Im nächsten Zusammenhange mit dem Fatisciren stehen die Erscheinuugen des »Efflorescirens«, das Ausblühen oder Auswittern von Salpeter, schwefelsaurem Natron und anderen Salzen aus feuchten Mauern und Gesteinen (s. Auswittern, Bd. I. S. 649 und 770).

H. K.

Fayalit hat C. G. Gmelin ein vulcanisches, schlackenartiges Product von der azorischen Insel Fayal benannt. Die nämliche, oder doch wenigstens eine ganz ähnliche Mineralsubstanz von demselben Fundorte ist durch v. Fellenberg untersucht worden, welcher ihr den Namen Eisenperidot beilegte. Durch concentrirte Salzsäure wie durch Schwefelsäure wird nur eine theilweise Aufschliefsung des Minerals bewirkt; dasselbe besteht nämlich aus einem zusammengeschmolzenen Gemenge von Silicaten, von denen einige durch jene Säuren zerlegt werden, andere nicht. Gmelin fand in dem durch Behandlung mit erwärmter Salzsäure aufgeschlossenen Theile des Minerals: 24,93 Kieselerde, 65,84 Eisenoxydul, 2,94 Manganoxydul, 1,84 Thonerde, 0,60 Kupferoxyd, 2,77 Schwefeleisen (FeS), in dem nicht zerlegten, durch Glühen mit kohlensaurem Baryt aufgeschlossenen Theile dagegen: 58,11 Kieselerde, 18,55 Eisenoxydul, 6,67 Manganoxydul, 12,53 Thonerde und 2,28 Kupferoxyd. v. Fellenberg's Analyse gab hiervon bedeutend abweichende Resultate, was die schon durch die äufseren Kennzeichen des Minerals motivirte Annahme, dass es nur ein zusammengeschmolzenes Gemenge sey, zur Gewissheit bringt. Die Zusammensetzung des Fayalits hat übrigens viel Aehnlichkeit mit der einer Eisenfrischschlacke, wie v. Fellenberg nachgewiesen hat. *Th. S.*

Fayence. Mit diesem Namen bezeichnet man eine feinere, aus mehr oder weniger farbigem, geschlämmten Thone angefertigte Töpferwaare, welche mit einer undurchsichtigen, zinnoxydhaltigen Bleiglasur überzogen ist. Auf dem Bruche stellt sich die Fayence meist als eine erdige, Wasser ansaugende Masse dar; jedoch giebt es auch stark zusammengesinterte Fayence-Sorten. Der zur Fayence angewandte Thon ist meistentheils kein sehr feuerfester, sondern ein mehr oder weniger kalkhaltiger (Mergel-) Thon. Nachdem derselbe geschlämmt ist, und sich in den Schlamm-Sümpfen oder -Bottichen abgesetzt hat, wird er bis zur Erlangung der erforderlichen Plasticität getrocknet. Dies geschieht in einigen Fabriken in gebrannten, porösen Thongefäfsen, welche einen Theil des im Thonschlamme enthaltenen Wassers aufsaugen. Die aus solchem Thone gefertigten Waaren werden zuerst schwach gebrannt, dann in die Glasurmasse getaucht, getrocknet, und darauf stärker gebrannt. Zur Anfertigung der Glasur bedient man sich auf den verschiedenen Fabriken verschiedener Vorschriften. Zwei Compositionen einer guten Fayence-Glasur sind z. B. die folgenden. I. 100 Thle. zinnoxydhaltiges Bleioxyd, 18 Thle. Kochsalz, 5 Thle. Mennige, 100 Thle. Sand. II. 100 Thle. zinnoxydhaltiges Bleioxyd, 6 Thle. Kochsalz, 6 Thle. Mennige, 100 Thle. Sand. Das zinnoxydhaltige Bleioxyd wird durch Zusammenschmelzen von 100 Thln. Blei mit 22—30 Thln. Zinn und oxydirender Behandlung dieser Legirung erhalten. Die Glasurcomposition wird, nach erfolgter feiner Zertheilung und guter Mischung, zu einem Glase geschmolzen, welches dann auf den Glasurmühlen nass ge-

mahlen wird. In den hierdurch erhaltenen dünnen Schlamm werden die zuvor schwach gebrannten Fayence-Waaren eingetaucht. Zum nachmaligen stärkeren Brennen wendet man den untersten Raum eines sogenannten Etagen-Ofens an, während jenes erste, schwächere Brennen in der oberen Etage eines solchen geschah. In einigen Fabriken bedient man sich älterer, weniger vollkommner Ofen-Constructionen. — Da die Fabrikation der Fayence grofse Aehnlichkeit mit der des englischen Steingutes und des Porzellans hat, so kann, hinsichtlich der Details, auf diese beiden Artikel verwiesen werden. *Th. S.*

Fayanceblau, Englischblau, nennt man blaue Muster auf weifsem Grunde, die in der Kattundruckerei auf eigenthümliche Art aus Indigo erzeugt werden. Das Zeug wird nämlich mit einem durch Gummi oder Stärke verdickten Gemisch von fein zerriebenen Indigo mit Eisenvitriollösung bedruckt, dann getrocknet, hierauf, an einem Rahmen ausgespannt, in ein alkalisches Bad getaucht und dann der Luft ausgesetzt. Durch das Alkali wird dabei der aufgedruckte Eisenvitriol zersetzt, und an den bedruckten Stellen Eisenoxydul ausgeschieden, welches seinerseits das Indigblau zu farblosem Indig reducirt; letzterer durchdringt durch Vermittelung des Alkali, worin er sich auflöst, an den bedruckten Stellen die Fasern des Gewebes, und wird bei darauf folgender Einwirkung der Luft wieder in Indigblau verwandelt, welches sich auf diese Art in den Fasern absetzt, und an den bedruckten Stellen eine dauerhafte blaue Färbung bewirkt. Indem man den Indiggehalt der aufzudruckenden Mischung mehr oder weniger grofs nimmt, kann man auf demselben oder auf verschiedenen Zeugstücken hellere oder dunklere blaue Muster darstellen. Die Menge des aufgedruckten Eisenvitriols ist jedoch nicht hinreichend, die Reduction des Indigblau und die Färbung des Zeugs in genügendem Maafse zu bewirken, deshalb wird das Zeug nach der Einwirkung des alkalischen Bades und dem Aussetzen an die Luft, in eine Auflösung von Eisenvitriol gesenkt, darin kurze Zeit gelassen und dann wieder in das Alkalibad getaucht, welches auf's Neue Eisenoxydul ausscheidet, wodurch an den bedruckten Stellen wieder Indigblau reducirt wird u. s. w. Diese abwechselnde Behandlung mit einer alkalischen Flüssigkeit und einer Eisenvitriollösung wird 3 — 4 oder mehrere Male wiederholt. Als Alkali nimmt man in der Praxis meistens Kalkmilch und zugleich in einer andern Küpe verdünnte Kali- oder Natronlauge, indem man im Anfange das Zeug blofs in erstere eintaucht, die letzten Male dagegen auch die Alkalilösung zu Hülfe nimmt oder es dann blofs in letztere eintaucht. Damit die Operation gelinge, muss das Zeug in jeder Flüssigkeit eine bestimmte Zeit verweilen, und ebenso jedesmal eine gewisse Zeit der Luft ausgesetzt werden. Um ferner zu verhindern, dass der gebildete schwefelsaure Kalk sich als feste Rinde auf dem Zeug ansetzt, muss der Rahmen, an welchem dasselbe befestigt ist, so lange er sich in der Kalkmilch befindet, öfter gelinde bewegt werden. Nach beendigter Operation zieht man das Zeug, um das anhängende Eisenoxydhydrat zu entfernen, durch verdünnte Schwefelsäure, und spült und wäscht es dann in reinem Wasser. *Schn.*

Federalaun, Federsalz oder Haarsalz, nennt man sowohl einige in haarförmigen Krystallen natürlich vorkommende Alaunarten, wie auch ein Mineral von der Formel $Al\,O_3 \cdot 3\,SO_3 + 18\,HO$ und ähnli-

chem Aeufseren. Der haarförmig krystallisirende Alaun ist in seiner chemischen Zusammensetzung dadurch vom gewöhnlichen (Kali-, Natron- oder Ammoniak-) Alaune verschieden, dass in ihm anstatt des Alkali's meist entweder Eisenoxydul oder Talkerde mit Manganoxydul auftritt; obwohl auch mitunter der gewöhnliche Alaun von ähnlicher faseriger Structur angetroffen wird. Am richtigsten ist es wohl, nur das erwähnte, natürlich vorkommende Hydrat von schwefelsaurer Thonerde unter obiger Benennung zu begreifen, weil sonst chemisch verschiedene Stoffe unter demselben Namen vereinigt werden. — Die Structur des haarförmigen Alauns wie die des eigentlichen Haarsalzes hat ihren Grund darin, dass beide Salze die Producte von Verwitterungen sind. Sie verdanken ihre Entstehung der Zersetzung von schwefelkiesreichen und thonhaltigen Gebirgsarten. Die durch Verwitterung des Schwefelkieses gebildete Schwefelsäure verbindet sich mit den basischen Bestandtheilen der durch ihre Einwirkung aufgeschlossenen Gebirgsart, und das gebildete Salz wittert nach und nach aus dem Gesteine, besonders an solchen Stellen, wo die erforderliche Feuchtigkeit diesen Process unterstützt, und das Auswitterungs-Product gegen zerstörende Einflüsse geschützt ist. Dass bei der Auswitterung dieser Salze, wie überhaupt bei Auswitterungen, stets haarförmige Krystalle gebildet werden, ist wahrscheinlich darin begründet, dass bei dieser Art der Krystallbildung nur ein Wachsthum von einer Seite (der auswitternden Fläche) her stattfindet, während Krystalle, die sich aus einer Solution absetzen, einen mehr oder weniger allseitigen Zuwachs an Stoff erhalten. — Der haarförmige Alaun und das Haarsalz werden in fast allen Gegenden angetroffen, wo schwefelkieshaltige Thonschiefer (Alaunschiefer), Steinkohlen oder Braunkohlen vorkommen. Sehr häufig werden sie von anderen Zersetzungs-Producten begleitet, wie Eisenvitriol, Gyps, basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd u. s. w. *Th. S.*

Federerz ist nach H. Rose's Analyse PbS . SbS_3 + PbS. Es kommt in büschelförmig und filzartig gruppirten, haarförmigen Krystallen vor, von schwärzlich bleigrauer Farbe, zuweilen bunt angelaufen. Stets findet es sich in Begleitung von Grauspiefsglanzerz, besonders da wo dieses Mineral zugleich mit Bleiglanz vorkommt, was durch die Zusammensetzung des Federerzes sehr erklärlich wird, indem man dasselbe als aus 1 Atom Grauspiefsglanzerz ($Sb\,S_3$) und 2 Atomen Bleiglanz (Pb S) bestehend betrachten kann. — Auf Gängen in der Ur- und Uebergangsformation in der Harzer, Freiberger, Schemnitzer Gegend u. s. w. *Th. S.*

Federharz s. Caoutschuk. Bd. II. S. 566.

Federkraft s. Elasticität. Bd. II. S. 804.

Federsalz s. Federalaun.

Federwismuth s. Wismuth.

Feigenzucker s. Zucker.

Feilen s. Korkbohren.

Feinbrennen s. Abbrennen. Bd. I. S. 77.

Feinmachen des Silbers s. Affiniren. Bd. I. S. 146.

Feldspath. (Orthose. — Felspar.) Der mineralogische Chemiker versteht unter diesem Namen eine Gruppe von Mineralien, deren Zusammensetzung durch die Formel $RO . SiO_3 + \text{R}O_3 . 3 SiO_3$ dargestellt werden kann. In diesem Ausdrucke repräsentirt das Glied RO hauptsächlich Kali oder Natron, nebst geringen Mengen von Kalkerde und Talkerde, das Glied $\text{R}O_3$ hingegen fast ausschliefslich Thonerde, mit einem meist nur sehr kleinen Antheile Eisenoxyd. Je nachdem Kali oder Natron das vorherrschende Alkali einer Feldspathart ausmacht, nennt man dieselbe Kali- oder Natron-Feldspath. In krystallographischer Hinsicht bietet sich ein noch schärferes Erkennungsmittel beider Arten.

Alle Kali-Feldspathe (Orthoklase) krystallisiren nämlich nach dem monoklinoëdrischen (2- und 1gliedrigen), und alle Natron-Feldspathe (Albite) nach dem triklinoëdrischen (1- und 1gliedrigen) Krystallsysteme. Die folgende tabellarische Uebersicht wird zeigen, in welcher Beziehung die Zusammensetzung der Feldspathe zu deren Krystallform steht. Es ist hierbei natürlich nur auf die Beschaffenheit des Gliedes RO Rücksicht genommen, weil diese, bei der Sonderung der beiden Feldspathgruppen, allein die entscheidende ist.

Kali-Feldspathe oder Orthoklase.

Krystallform: monoklinoëdrisch.

Fundort.	analysirt von	Spec. Gew.	RO besteht aus: KO	NaO	CaO	MgO
Baveno	Abich	2,555	14,02	1,25	0,34	Spur
St. Gotthardt	»	2,575	13,99	1,01	Spur	—
Epomeo	»	2,597	8,27	4,10	1,23	1,20
Monte Somma	»	2,650	6,68	2,86	3,16	1,40

Natron-Feldspathe oder Albite.

Krystallform: triklinoëdrisch.

Fundort.	analysirt von	Spec. Gew.	KO	NaO	CaO	MgO
Drachenfels	»	2,622	3,71	5,62	2,09	0,41
Pantellaria	»	2,595	2,53	7,99	1,26	0,51
Zöblitz	C. Gmelin	2,641	2,41	9,99	0,15	—
St. Gotthardt	Thaulow	2,641	—	11,47	0,20	—

Es ergiebt sich aus dieser Uebersicht, dass man bisher noch keinen krystallisirten Kali-Feldspath analysirt hat, welcher weniger als 6,68, und keinen dergleichen Natron-Feldspath, welcher mehr als 3,71 Proc. Kali enthielt. Dieser Abstand zwischen 6,68 und 3,71 Procent ist noch unausgefüllt. Nicht kleiner wird derselbe, wenn man annimmt, dass im vorliegenden Falle Kali mit Kalkerde und Natron mit Talkerde isomorph sey, indem nämlich dann der Feldspath von Epomeo als der am wenigsten kalihaltige (10,3 Proc.) der Orthoklase, und der vom Drachenfels als der am meisten kalihaltige (7,2 Proc.) der Albite zu betrachten seyn würde. Es ist jedoch sehr möglich, dass die Natur diese scheinbare Lücke nicht unausgefüllt gelassen hat; aber wahrscheinlich treten solche Feldspathe nicht mit deutlicher Krystallinität auf, sondern bilden z. B. die Grundmasse von Porphyren. Kali und Natron stehen sich in den Feldspathen gewissermafsen streitend gegenüber: nur das Uebergewicht

des einen von ihnen bestimmt die Krystallform; das des Kali's die monoklinoëdrische, das des Natrons die triklinoëdrische. Der Indifferenzpunkt, d. h. dasjenige Verhältniss zwischen Kali und Natron, bei welchem ein Gleichgewicht ihrer streitenden, krystallognomischen Kräfte eintritt, es also wahrscheinlich nicht zur Entwickelung scharf individualisirter Krystallgestalten kommen kann, wird daher innerhalb der Grenzen jener vorgedachten Lücke zu suchen seyn. Zugleich scheint es jedoch, dass der unterdrückte Bestandtheil nicht ganz ohne Wirkung auf die Achsenneigungen sey. Sowohl aus Breithaupt's als Naumann's Beobachtungen geht es hervor, dass es Orthoklase giebt, welche, durch geringe Abweichungen von der für den Orthoklas normalen Achsenneigung, in das diklinoëdrische und vielleicht selbst in's triklinoëdrische System hinüberspielen. —

Diese Annahme von der krystallbedingenden Wirkung durch das Uebergewicht des einen von zweien Bestandtheilen ist nicht ohne Analoga; man sehe z. B. Glanzkobalt, Labrador.

Durch Vergleichung der in obiger Tabelle angeführten specifischen Gewichte ergiebt es sich, dass den Orthoklasen im Allgemeinen ein geringeres specifisches Gewicht zukommt, als den Albiten. Jedoch kann dieses Kriterium wohl nicht als entscheidend gelten, da es scheint, als ob auch ein vermehrter Kalkgehalt eine Erhöhung der specifischen Schwere bewirke.

Die gewöhnlichste Krystallform des Orthoklases ist eine rhombische Säule mit abgestumpften Seitenkanten, einer basischen und einer hinteren schiefen Fläche, welche beide eine dachförmige Zuspitzung bilden. Spaltbarkeit: sehr vollkommen parallel der basischen Fläche und parallel der Abstumpfung der scharfen Seitenkanten. Diese Spaltungsflächen schneiden sich unter rechten Winkeln; daher der Name: Orthoklas. Bruch: unvollkommen muschlig, auch wohl splittrig oder uneben. Farbe: sehr verschieden, zum Theil Anlass zu verschiedenen Benennungen gebend. Der farblose, wasserhelle Orthoklas wird Adular, Mondstein genannt. Er hat Perlmutterglanz und pflegt zuweilen mehr oder weniger zu opalisiren. Der lebhaft spangrüne Orthoklas (Ural und Südamerika) heifst Amazonenstein. Eine sehr gewöhnliche, man kann sagen charakteristische Färbung des Orthoklases ist fleischroth, wiewohl es auch mitunter ganz ähnliche gefärbte Albite giebt. Diese Färbung rührt nicht immer von Eisenoxyd her, denn manche fleischrothe Feldspathe werden vollkommen weifs durch Brennen. Alle undurchsichtigen Orthoklase haben Glasglanz. Eine durchsichtige, stark glasglänzende Abart, welche in verschiedenen vulcanischen Gesteinen eingewachsen vorkommt, hat man: glasiger Feldspath genannt.

Der Albit (auch Tetartin genannt) kommt in ganz ähnlichen Krystallen wie der Orthoklas, nur mit kleinen Winkel-Verschiedenheiten, vor. Fast stets sind die Krystalle des Albits zu Zwillingen verwachsen. Die Neigung des Albits zur Zwillingsbildung ist so grofs, dass selbst einfach scheinende Krystalle oder Krystallstücke meist aus einer grofsen Menge lamellenartiger Zwillinge bestehen, wodurch auf gewissen Bruchflächen feine, für den Albit charakteristische Streifungen sichtbar werden. Die Albite pflegen meist farblos (weifs oder wasserhell) zu seyn. Einen porzellanartig aussehenden, krystallisirten Albit, von dem man annahm, dass er vorzugsweise neben dem Natron auch Kali enthielt, hat man Periklin genannt. Durch Thaulow's Untersuchung dieses Minerals hat es sich

jedoch ergeben, dass dasselbe vom Albit chemisch nicht verschieden ist.

Eine merkwürdige Art von Afterkrystallen des Orthoklases, welche zu Ilmenau am Harze vorkommen, hat Crasso untersucht. Dieselben bestehen nach ihm aus 49,46 kohlensaurem Kalk, 23,17 Kieselerde, 12,53 Eisenoxyd, 7,30 Thonerde, 0,61 Talkerde, 0,17 Manganoxydul, 2,12 Kali, 0,21 Natron. Die Art der Zersetzung (Verwitterung), welche diese Krystalle erlitten haben, dürfte durch Infiltration von kohlensäurehaltigem Wasser, welches kohlensauren Kalk aufgelöst enthielt, bewirkt worden seyn. —

Ein wichtiger Beitrag zur Ergründung der Feldspathgenesis ist das von Heine beobachtete Factum: die Bildung von Feldspathkrystallen in den Mansfeldischen Kupferschmelzöfen. Wir erhalten hierdurch Aufklärung über die Bildung des Feldspathes (namentlich des glasigen) in manchen vulcanischen Gesteinen, aber dieses Factum vermag nichts hinsichtlich der Genesis der in den Urgesteinen auftretenden (von Quarz begleiteten) Feldspathe aufzuhellen. Die völlig klar und unzweideutig ausgesprochene Thatsache, wie sie sich besonders schön an vielen Orten des südlichen Norwegens (Arendal, Hitteröen u. s. w.) beobachten lässt, dass nämlich der Feldspath eher erhärtet und krystallisirt sey als der Quarz, ist durchaus unvereinbar mit einem früheren, rein feurig flüssigen Zustande der Gebirgsmassen. Eine solche Annahme wird sogar schon durch das bloſse Vorhandenseyn des Quarzes widerlegt, da es nicht ein einziges evident vulcanisches Gestein giebt, in welchem sich Kieselerde als Quarz ausgeschieden hätte. (S. Granit.)

Der Krystallograph, welchem die Form das Bedingende ist, rechnet zu den Feldspathen noch mehrere ähnlich krystallisirte, aber anders zusammengesetzte Verbindungen, nämlich Anorthit, Labrador, Ryakolit, Andesin und Oligoklas. Das Nähere über diese Mineralien ist aus den entsprechenden Artikeln zu entnehmen. Hier nur Folgendes. Auch von chemischer Seite lässt sich eine Verwandtschaft derselben mit den Feldspathen (im engeren Sinne) nachweisen, wie folgende Betrachtung zeigen wird. Sowohl Orthoklas und Albit, wie die genannten fünf Mineralien bestehen alle aus einer gleichen Anzahl Atome von RO und $\text{R}O_3$, nur mit verschiedenen Mengen Kieselerde, nämlich:

Name des Minerals.	Specif. Gew.	Zusammensetzung: RO Atome	$\text{R}O_3$ Atome	SiO_3 Atome
Anorthit	2,763	3	3	4
Labrador	2,714	3	3	6
Ryakolit	2,678	3	3	6
Andesin	2,732	3	3	8
Oligoklas	2,668	3	3	9
Albit	2,614	3	3	12
Orthoklas	2,555	3	3	12

Es scheint zugleich, als sey diese Reihe geschlossen, und die Möglichkeit erschöpft, eine neue Feldspathart aufzufinden. Weder ein gröſserer Kieselerdegehalt als 12 Atome, noch ein kleinerer als 4 ist annehmbar. Zwischen den Gliedern der Reihe 4, 6, 8, 9 und 12 noch andere Zahlen einzuschalten, geht allerdings an; es können möglicher Weise noch $4\frac{1}{2}$ und 5 auftreten. Alle übrigen Zahlen, wie 7, 10, 11 u. s. w., führen zu unwahrscheinlichen Formeln. Es sind aber bereits

wirklich schon zwei Mineralien bekannt, welche nach dem Schema $3 RO + 3 \text{R} O_3 + 4\frac{1}{2} Si O_3$ und $3 RO + 3 \text{R} O_3 + 5 Si O_3$ zusammengesetzt sind; allein dieselben tragen nicht die sonstigen Eigenthümlichkeiten der Feldspathe an sich. Das Mineral, dessen Zusammensetzung durch das erste Schema repräsentirt wird, ist der Nephelin, während das zweite Schema dem Barsowit (und vielleicht auch Bytownit) zukommt.

Die Vergleichung der specifischen Gewichte ist auch in diesem Falle von Interesse. Es ergiebt sich, dass, im Allgemeinen, eine Feldspathart desto schwerer ist, je mehr Basen und je weniger Kieselerde sie enthält. —

Da es für den Geognosten von Interesse ist, leichte Erkennungsmittel für die als Gemengtheile so vieler Gebirgsarten vorkommenden Feldspathe zu besitzen, so ist man schon seit längerer Zeit bemüht gewesen, solche aufzufinden, aber bisher immer noch nicht ganz mit erwünschtem Erfolge, so dass in manchen zweifelhaften Fällen die chemische Zerlegung das einzige sichere Entscheidungsmittel bleibt. A. Erdmann hat für Orthoklas, Albit, Oligoklas und Labrador — die in den scandinavischen Graniten am häufigsten vorkommenden Feldspathe — folgende unterscheidende Kennzeichen angegeben.

1) Orthoklas. Spec. Gewicht = 2,5—2,6. Schmilzt vor dem Löthrohre mehr oder minder schwierig zu einem blasigen oder unebenen Glase.

2) Albit. Spec. Gew. = 2,59—2,65. Schmilzt etwas leichter zu einem blasigen, halbklaren Glase.

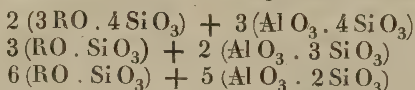
3) Oligoklas. Spec. Gew. = 2,616—2,69, bei dem kalkreichen selbst über 2,7. Schmilzt leicht und ruhig zu einer blasenfreien, bald klaren, bald opalisirenden, bald emailweifsen Glasperle.

4) Labrador. Spec. Gew. = 2,67—2,73. Schmilzt noch leichter zu einer klaren oder opalisirenden Perle. Sein Pulver wird von Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Letzteres ist bei keiner anderen Feldspathart der Fall.

Sämmtliche Feldspatharten bilden ein wichtiges, integrirendes Glied in dem Felsgebäu unseres Erdkörpers, indem sie als wesentliche Gemengtheile der gneus- und glimmerschieferartigen, granitischen und porphyrartigen Gesteine auftreten. Feldspath (besonders Orthoklas), Glimmer und Quarz setzen fast allein die gewaltige Schicht des Urgebirges zusammen, welche die Erde umgiebt. Bis zu welcher Tiefe diese Schicht in's Innere der Erdmasse fortsetzt, und welche anderen Gesteine unter ihr gelagert sind, darüber hat man bisher kaum Vermuthungen äufsern, viel weniger etwas Näheres bestimmen können. Diejenigen Geologen, welche, mit Humphry Davy, einen ursprünglich weichen oder flüssigen Zustand der Erdmasse annehmen, werden leicht auf die Idee geführt, dass die Hauptanordnung der verschiedenen, jetzt krystallinischen Gebirgsarten nach der specifischen Schwere geschah, weshalb also unterhalb des (sogenannten) Urgebirges andere, specifisch schwerere Gebirgsarten als Granit, Gneus und Glimmerschiefer gelagert seyn müssten. Diese Gebirgsarten sind nicht gänzlich unserer Beobachtung entzogen; es dürfte der Fall seyn, dass wir durch Eruptionen einige Proben, wenigstens von den sich dicht unter dem Gneuse befindenden, also später als dieser erhärteten Gesteinen erhalten hätten. Wirklich sind auch, wenigstens im Allgemeinen, die älteren eruptiven Gebirgsarten alle specifisch schwerer als Granit, Gneus und Glimmerschiefer, indem sie theils Hornblende

führen, theils aber in ihnen hauptsächlich die specifisch schwereren Feldspathe wie Albit, Labrador u. s. w. angetroffen werden. —

Zufolge neuerer Untersuchungen von Svanberg kommen als Gemengtheile einiger schwedischen Granite Mineralien vor, welche, obwohl sie wie Feldspath aussehen — und deshalb bisher dafür gehalten wurden — nicht die Zusammensetzung desselben besitzen. Die Analysen von dreien dieser Feldspathe führten zu folgenden Formeln:



$$2\,(3\,RO\,.\,4\,Si\,O_3) + 3\,(Al\,O_3\,.\,4\,Si\,O_3)$$
$$3\,(RO\,.\,Si\,O_3) + 2\,(Al\,O_3\,.\,3\,Si\,O_3)$$
$$6\,(RO\,.\,Si\,O_3) + 5\,(Al\,O_3\,.\,2\,Si\,O_3)$$

Es wäre sehr interessant, etwas Näheres über die krystallographischen Verhältnisse dieser Mineralien zu erfahren. Erst hierdurch wird es sich bestimmen lassen, ob dieselbe zu den Feldspathen oder zu den denselben verwandten Mineralien zu rechnen sind. —

Bisher ist der Feldspath hauptsächlich nur zur Porzellan-Fabrication angewandt worden. In neuester Zeit hat Dr. Turner in Newcastle upon Tyne ein Patent auf die Benutzung des Feldspathes (Orthoklases) zur Alaunbereitung genommen. Der Feldspath wird nämlich in Pulverform mit neutralem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen, wodurch, nachdem die Schwefelsäure durch einen Theil der Kieselerde des Feldspathes ausgetrieben worden ist, eine Masse entsteht, welche, durch Auslaugen mit Wasser, eine Auflösung von kieselsaurem Kali liefert, und ein Silicat von Thonerde und Kali zurücklässt, das genau die Zusammensetzung des Eläolithes [$2\,KO\,.\,SiO_3 + 2\,(Al\,O_3\,.\,SiO_3)$] besitzen soll. Diesen Rückstand zersetzt man vermittelst Schwefelsäure in Alaun und Kieselerde. Die Auflösung des kieselsauren Kali's kann dadurch, dass man sie durch eine Schicht von gebranntem Kalk filtrirt, kaustisch gemacht werden, indem hierbei die Kieselerde vom Kalke gebunden wird, und ein zu mancherlei Zwecken nutzbares Kalksilicat entsteht. Bei dieser in mehrfacher Hinsicht äufserst vortheilhaften Art der Alaungewinnung wird also gewissermafsen die Kieselerde des Feldspathes durch Schwefelsäure substituirt, und dessen ganzer Thonerde- und Kali-Gehalt auf Alaun benutzt. *Th. S.*

Feldstein nennt man den derben — keine deutliche krystallinische Structur zeigenden — Feldspath. Nicht selten bezeichnet man jedoch mit diesem Namen auch Gesteine, welche zufolge ihrer chemischen Zusammensetzuug eigentlich zum Petrosilex (Eurit, Hälleflint, s. d.) gerechnet werden müssen. *Th. S.*

Fellansäure s. Galle.

Fellinsäure s. Galle.

Fenchelöl, das ätherische Oel des Fenchels (*Anethum Foeniculum L.*), wird aus den Samen durch Destillation mit Wasser dargestellt. Es ist farblos oder gelblich, von starkem Fenchelgeruch und angenehm süfslichem Geschmack. Sein spec. Gew. ist = 0,985 bis 0,997. Nach der Analyse von Blanchet und Sell enthält es 77,19 Proc. Kohlenstoff, 8,49 Proc. Wasserstoff und 14,32 Proc. Sauerstoff. Es ist ein Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen flüchtigen Körpern, von denen der eine bei gewöhnlicher Temperatur starr, der andere flüssig

ist. Der erstere, das Fenchel-Stearopten, scheidet sich bei 10⁰ oder noch niedrigerer Temperatur aus dem Oel ab und bewirkt dadurch das Erstarren desselben; letzteres soll die Eigenschaft, bei niedriger Temperatur zu erstarren, mit der Zeit verlieren. Durch Pressen zwischen Fliefspapier kann das Stearopten von dem flüssigen Oel getrennt werden. Letzteres, welches dann noch Stearopten aufgelöst enthält, ist flüchtiger und weit leichter in Wasser auflöslich, als dieses, wurde übrigens bis jetzt nicht näher untersucht. Ueber das Stearopten s. d. folgenden Artikel.

Das Bitterfenchelöl (*Essence de fenouil amer*, von *Phellandrium aquaticum?*) ist ein Gemenge zweier Oele von verschiedenem Siedepunkt. Das weniger flüchtige wird rein erhalten, wenn man das rohe Oel destillirt, bis der Siedepunkt auf 225^0 gestiegen ist, und das von da an gebildete Destillat für sich sammelt. Es schwimmt auf Wasser, und hat dieselbe Zusammensetzung wie das Fenchel-Stearopten, giebt auch mit Salpetersäure dieselben Producte wie dieses, wird aber selbst bei — 10^0 nicht starr. Der flüchtigere Theil des rohen Oels, durch fractionirte Destillation desselben möglichst rein dargestellt, enthält nach der Analyse 87,86 Proc. Kohlenstoff, 11,37 Proc. Wasserstoff und 0.77 Proc. Sauerstoff, scheint also im reinen Zustande die Zusammensetzung $C_5 H_4$ zu haben. Er absorbirt Stickoxydgas, und bildet damit eine eigenthümliche Verbindung, die man rein erhält, wenn man das Oel mit Stickoxydgas sättigt, und dann mit Alkohol vermischt, wodurch sie sich in feinen weifsen, seideglänzenden Nadeln ausscheidet. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{12} + 2 NO_2$. Sie zersetzt sich beim Erhitzen, löst sich wenig in Alkohol, leicht in Aether und in concentrirter Kalilauge, aus welcher sie durch Säuren wieder abgeschieden wird (Cahours). *Schn.*

Fenchelstearopten (Fenchelcamphor). Formel: $C_{20}H_{12}O_2$ (Blanchet und Sell, Dumas, Cahours). Es ist vollkommen identisch mit dem Stearopten aus Anis- und Sternanisöl, und hat dieselbe Zusammensetzung wie das Cuminol. Nach Gerhardt stimmt es auch mit dem Esdragonöl in der Zusammensetzung überein. Seine Darstellung im reinen Zustande und seine Eigenschaften sind im Art. Anisstearopten, Bd. I. S. 410 bereits angegeben. Im reinen Zustande schmilzt es indess erst bei 18^0 und siedet bei 222^0, wobei es sich in geringem Maafse zersetzt. Durch Kochen mit Alkalien erleidet es keine Veränderung. Es absorbirt Salzsäuregas und bildet damit eine flüssige Verbindung, von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_2 + HCl$ (Cahours). Beim Zusammenreiben mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt es sich in eine harzähnliche Masse, die, durch Kochen mit Wasser von der anhängenden Säure möglichst befreit, und dann für sich der Destillation unterworfen, einen flüchtigen Körper giebt, welchen Cahours Anisoïn nannte, und der mit dem Fenchelstearopten gleich zusammengesetzt ist. Er bildet sich auch, wenn man wasserfreie Phosphorsäure, oder die wasserfreien Chloride von Zinn oder Antimon auf das Stearopten wirken lässt. Er ist starr, weifs, geruchlos und schmilzt bei einer etwas über 100^0 liegenden Temperatur. In Wasser sinkt er zu Boden. Von Alkohol und Aether wird er leicht aufgelöst und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. Er löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Nach

Gerhardt[1]) können aus dem Fenchelstearopten ohne Aenderung der Zusammensetzung drei verschiedene Körper entstehen. Einer derselben, *a*, wird gebildet durch Behandlung des Stearoptens mit Zinnchlorid, Antimonchlorid oder concentrirter Schwefelsäure und Vermischung mit Wasser. Am besten nimmt man Zinnchlorid, mit welchem man das Anisöl (das reine Stearopten?) vermischt, wodurch eine salbenartige, mit einzelnen feinen Krystallen untermengte Masse entsteht. Man vermischt sie mit Wasser, sammelt die dadurch ausgeschiedene flockige Substanz, und reinigt sie durch Auflösen in Aether und Verdunstung. Sie bildet eine harzartige durchsichtige Masse von gelber Farbe, in welcher sich oft mikroskopische Krystalle bilden. Dieselbe Substanz entsteht auf gleiche Weise aus dem Esdragonöl. Zwei andere Körper von gleicher Zusammensetzung mit dem Fenchelstearopten werden gebildet, wenn man dieses oder das Esdragonöl tropfenweise auf erwärmtes Zinnchlorid fallen lässt, und wiederholt davon abdestillirt. Der eine derselben, *b*, welcher vorzüglich aus dem Anisöl und zu Anfang der Einwirkung sich bildet, setzt sich im Retortenhalse in feinen Krystallen an. Bis über 100° erhitzt, schmilzt er und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse. Wahrscheinlich ist er das Anisoïn von Cahours. Der andere, *c*, welcher flüssig ist, entsteht in gröfster Menge aus dem Esdragonöl und stimmt der Beschreibung nach in seinen Eigenschaften mit diesem wesentlich überein. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe, und bildet damit eine gepaarte Säure, eine Eigenschaft, die nach Cahours auch dem unveränderten Stearopten zukommt. Die beiden Modificationen *b* und *c* entstehen auch, wenn der Körper *a* destillirt wird.

Die durch Auflösung des Stearoptens in concentrirter Schwefelsäure entstehende gepaarte Säure, von Gerhardt Sulfanetholsäure genannt — weil er Esdragonöl, Fenchelstearopten und die daraus entstehenden isomeren Körper gewissermafsen als Arten einer Gattung betrachtet, die er Anethol nennt — bildet mit Baryterde ein in Wasser und Weingeist leicht lösliches Salz, welches nicht krystallisirbar ist, sondern zu einer gummiartigen Masse austrocknet. Seine Auflösung giebt mit einem aufgelösten Eisenoxyd-Salze eine dunkel violette dintenähnliche Färbung. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $BaO \,.\, C_{20}H_{11}O_2,\ S_2O_5 + aq.$ Durch Erhitzen des Anis-, Fenchel-, oder Esdragonöls mit Kalikalk scheint nach Gerhardt Cuminsäure zu entstehen.

Lässt man auf Anisstearopten bei gewöhnlicher Temperatur wasserfreies Brom wirken, so wird es unter Bildung von Bromwasserstoffsäure flüssig, und verwandelt sich dann in eine feste Masse, welche, durch Waschen mit Aether von überschüssigem Brom und einem zugleich entstehenden ölartigen Körper befreit, und durch Auflösen in siedendem Aether und Krystallisation gereinigt, grofse, glänzende, farblose Krystalle bildet, die bei einer über 100° liegenden Temperatur unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure sich zersetzen. Nach der Analyse, in welcher der Bromgehalt nicht bestimmt wurde, besteht sie aus $C_{20}H_9Br_3O_2$; sie erhielt den Namen Bromanisal. Chlorgas wird von dem Stearopten in grofser Menge absorbirt, unter Entwickelung von Salzsäure. Das Product der Einwirkung ist eine farblose, syrupartige Flüssigkeit, die bei der Destillation sich in Salzsäure und andere Producte zersetzt, und

[1]) Compt. rend. Mai 1845.

in einer gewissen Periode die Zusammensetzung $C_{20}H_9Cl_3O_2$ besitzt, welche aber durch fortgesetzte Behandlung mit Chlor in $C_{20}H_{15}Cl_9O_2$ (?) übergeht, worauf das Chlor bei Abschluss des directen Sonnenlichts keine weitere Veränderung zu bewirken scheint (Cahours).

Durch Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt das Stearopten Essigsäure, Anisinsäure (s. u.) und eine Substanz, die dem Anschein nach Camphor ist (Hempel).

Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Fenchel- oder Anisstearopten, nach Cahours[1]). Wird das Stearopten mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gekocht, so verwandelt es sich im Anfange in eine ölartige röthliche Materie, die im Wasser zu Boden sinkt, und ein Gemenge von zwei verschiedenen Körpern ist. Bei Behandlung mit einem Alkali theilt sie sich nämlich in eine neugebildete krystallisirbare Säure, die Anisinsäure (s. u.), und einen neutralen ölartigen Körper. Dieser Körper kann als die Wasserstoff-Verbindung eines eigenthümlichen Radicals betrachtet werden, und wurde deshalb Anisylwasserstoff genannt. Durch weitere Oxydation geht er in Anisinsäure über, die zu ihm in einem ähnlichen Verhältnisse steht, wie die Benzoësäure zum Benzoylwasserstoff. Lässt man daher die Einwirkung der Salpetersäure auf das im Anfange gebildete ölartige Product sich fortsetzen, so wird dasselbe nach und nach aufgelöst und gänzlich in Anisinsäure verwandelt. Letztere geht bei fernerer Behandlung mit Salpetersäure, namentlich wenn diese concentrirter ist, in eine andere Säure, die Nitranisinsäure, über. Neben diesen Producten entsteht Oxalsäure, und in gröfserer oder geringerer Menge ein gelb gefärbter Körper von harzähnlichem Ansehen, Nitranisid genannt, wovon ein kleiner Theil sich in der Salpetersäure auflöst und beim Verdünnen mit Wasser ausgeschieden wird. Er entsteht in gröfster Menge bei Anwendung rauchender Salpetersäure. So dargestellt, enthält er nach der Analyse 51,61 bis 53,54 Proc. Kohlenstoff, 4,28 bis 4,69 Proc. Wasserstoff, und 11,25 Proc. Stickstoff. Durch Kochen mit Alkalien wird er zersetzt unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung einer schwarzen humusartigen Substanz.

Anisylwasserstoff (anisylige Säure). Formel: $C_{16}H_8O_4 = C_{16}H_7O_4 + H$. Entsteht durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Anisstearopten.

Um diesen Körper rein zu erhalten, ist es am besten, das bei Behandlung des Stearoptens mit Salpetersäure im Anfange entstandene schwere ölartige Product mit verdünnter Kalilauge zu behandeln, welche die Anisinsäure auflöst, mit Zurücklassung von Anisylwasserstoff, den man durch darauf folgendes Waschen mit Wasser und zwei- bis dreimalige Rectification rein darstellt.

Er bildet ein Liquidum von schwach bernsteingelber Farbe, die mit der Zeit dunkler wird, von gewürzhaft heuartigem Geruch und brennendem Geschmack. Dasselbe hat bei 20^0 ein spec. Gewicht von 1,09 und siedet bei 253^0 bis 255^0. Von Wasser wird es sehr wenig aufgelöst, mit Aether und Alkohol ist es in jedem Verhältniss mischbar. Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe auf. Der Luft ausgesetzt, absorbirt es 2 At. Sauerstoff und verwandelt sich nach und nach in wasserhaltige

[1]) Journ. f. pract. Chem. Bd. XXIV. S. 337, Bd. XXVII. S. 232, Bd. XXVIII. S. 52, Bd. XXXVI. S. 421.

Anisinsäure $= C_{16}H_7O_5 + aq$. Dasselbe geschieht rascher durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure. Setzt man es im Gemisch mit Kalilösung der Luft aus, oder lässt man es tropfenweise auf schmelzendes Kalihydrat fallen, so bildet es anisinsaures Kali, im letzteren Fall unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Bromanisyl. Formel: $C_{16}H_7BrO_4 = C_{16}H_7O_4 + Br$. Dieser Körper bildet sich, wenn man wasserfreies Brom tropfenweise zu Anisylwasserstoff mischt, wobei derselbe unter starker Erwärmung und Entwickelung von Bromwasserstoffsäure zu einer festen Masse erstarrt. Man wäscht dieselbe mit etwas Aether, presst sie zwischen Fliefspapier, und löst sie dann in Aether auf, aus welchem beim Verdunsten reines Bromanisyl krystallisirt.

Dasselbe bildet weifse seidenglänzende Nadeln, ist ohne Veränderung sublimirbar, und bildet beim Kochen mit concentrirter Kalilösung anisinsaures Kali und Bromkalium.

Anishydramid. Formel: $C_{48}H_{24}NO_6$. Entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Anisylwasserstoff. 2 Aeq. des ersteren ($= NH_3$) zersetzen sich dabei mit 3 At. des letzteren in Anishydramid und 6 At. Wasser. Um es darzustellen, vermischt man den Anisylwasserstoff mit dem 3- bis 5fachen Volumen gesättigter wässeriger Ammoniaklösung, und lässt das Gemisch in einer verschlossenen Flasche ruhig stehen, wobei das Anishydramid sich nach und nach in glänzenden Krystallen ausscheidet, die durch Pressen zwischen Fliefspapier gereinigt werden. Es sind harte, leicht pulverisirbare Prismen, unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol und Aether, und in concentrirter Salzsäure.

Anisinsäure (Anisylsäure, Anissäure). Formel der krystallisirten Säure: $C_{16}H_7O_5 + aq$. Identisch mit Esdragonsäure (s. d. Art.), und mit der Umbellin-, und wahrscheinlich auch der Badiansäure von Persoz, welche derselbe durch Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Anisstearopten erhielt. Sie hat dieselbe procentische Zusammensetzung und dasselbe Atomgewicht wie Mandelsäure und salicylsaures Methyloxyd.

Aus dem Anisstearopten erhält man diese Säure durch Kochen desselben mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., bis der im Anfang entstandene Anisylwasserstoff sich wieder aufgelöst hat, worauf sie beim Erkalten krystallisirt. Zur Reinigung wird sie dann in Ammoniaksalz verwandelt, dieses einige Male umkrystallisirt, und hierauf mit essigsaurem Bleioxyd zersetzt, wodurch schwerlösliches anisinsaures Bleioxyd entsteht, aus welchem durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff reine Anisinsäure erhalten wird.

Die Eigenschaften der Anisinsäure und ihrer Salze sind in dem Art. Esdragonsäure Bd. II. S. 976 bereits angegeben. Nur ihre Verbindungen mit Aethyl- und Methyloxyd, die von Cahours dargestellt wurden, sind hier noch zu beschreiben.

Anisinsaures Aethyloxyd (Anisinäther). Formel: $C_{20}H_{12}O_6 = (C_4H_5O + C_{16}H_7O_5)$. Um ihn darzustellen, löst man Anisinsäure in dem 5- bis 6fachen Gewicht wasserfreien Alkohols, und sättigt die Flüssigkeit bei 60° bis 80° mit Salzsäure-Gas, wobei ein Gemenge von Alkohol und Chloräthyl überdestillirt. Nach beendeter Sättigung wechselt man die Vorlage und destillirt, bis der Rückstand trocken ist, worauf man aus dem Destillat durch Zusatz von Wasser unreinen Anisinäther als schwere ölartige Flüssigkeit abscheidet. Durch Waschen mit kohlen-

saurem Natron und Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Destillation über Bleioxyd wird er rein erhalten.

Er ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 250° bis 255° siedet und in Wasser zu Boden sinkt, von aromatischem Geschmack und dem Geruch des Anisöls. Von Aether und Alkohol wird er leicht aufgelöst, durch Kochen mit Kalilösung in Alkohol und Anisinsäure zersetzt. Aus seiner Lösung in flüssigem Ammoniak scheidet sich nach einiger Zeit ein krystallisirter Körper ab.

Anisinsaures Methyloxyd. Formel: $C_{18}H_{10}O_6 = (C_2H_3O + C_{16}H_7O_5)$. Man stellt es dar durch Destillation eines Gemisches von Anisinsäure mit 2 Thln. wasserfreiem Holzgeist und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure. Das Destillat, im Anfange bloſs aus Holzgeist bestehend, wird für sich gesammelt, sobald ein schweres, in der Vorlage bald erstarrendes Oel überzugehen anfängt, welches das anisinsaure Methyloxyd ist. Dasselbe wird durch Waschen mit kohlensaurem Natron und Wasser und Krystallisation aus Alkohol oder Aether rein erhalten. Es bildet weiſse glänzende Schuppen von schwachem anisartigen Geruch, die bei 46° bis 47° schmelzen, und ohne Zersetzung sublimirbar sind. Unlöslich in Wasser, durch Alkalien leicht in Holzgeist und Anisinsäure zersetzbar.

Anisol (Dracol). Formel: $C_{14}H_8O_2$. Das Anisol entsteht aus der Anisinsäure auf dieselbe Weise, wie das Benzol aus der Benzoësäure, nämlich durch Destillation der wasserhaltigen Anisinsäure mit überschüssiger wasserfreier Kalk- oder Baryterde, wodurch sie in $C_{14}H_8O_2$ und 2 At. Kohlensäure zerfällt. Auf dieselbe Weise bildet es sich auch aus salicylsaurem Methyloxyd. Es ist ein farbloses dünnflüssiges, angenehm aromatisch riechendes Liquidum, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es siedet bei einer über 150° liegenden Temperatur. Durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure erleidet es keine Veränderung. Rauchende Schwefelsäure löst es mit rother Farbe auf. Aus dieser Auflösung wird durch Wasser ein Körper in feinen seidenglänzenden Nadeln gefällt, dessen Zusammensetzung nicht untersucht wurde. Die wässerige Flüssigkeit enthält eine gepaarte Säure, deren Barytsalz krystallisirbar und nach der Formel $C_{14}H_8O_2, 2\,SO_3 + BaO$ zusammengesetzt ist. Durch Einwirkung von Brom auf Anisol entsteht im Anfang Bromanisol $= C_{14}H_7BrO_2$, welches nicht leicht rein zu erhalten ist, und dann Bibromanisol $= C_{14}H_6Br_2O_2$. Letzteres ist in siedendem Alkohol auflöslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden Schuppen. Von rauchender Salpetersäure wird das Anisol unter lebhafter Einwirkung aufgelöst. Durch Zusatz von Wasser wird aus dieser Auflösung ein ölartiger, bald erstarrender Körper ausgeschieden, welcher durch Auflösung in siedendem Alkohol und Erkalten farblose nadelförmige Krystalle bildet. Dieser Körper, das Binitranisol, hat die Zusammensetzung $C_{14}H_6(NO_4)_2O_2$.

Anisinsalpetersäure (Nitranisinsäure, Nitroanisylsäure, Anissalpetersäure), Formel: $C_{16}H_6O_4, NO_5 + aq.$ Identisch mit der Nitrodragonesinsäure von Laurent (Bd. II. S. 977), von gleicher procentischer Zusammensetzung und gleichem Atomgewicht mit nitrosalicylsaurem Methyloxyd (s. Salicylsäure).

Aus dem Anisstearopten wird diese Säure dargestellt durch Kochen desselben mit Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht, bis vollständige Auflösung erfolgt ist, worauf durch Zusatz von Wasser die Säure im unreinen Zustande als gelbliche Flocken gefällt wird. Man verbindet sie mit Ammoniak, und reinigt das Ammoniaksalz durch wiederholtes Auflösen

und Krystallisiren, um dann durch Zersetzung derselben mit Salpetersäure die reine Säure darzustellen. Ueber ihre Eigenschaften und das Verhalten ihrer Salze vergl. Bd. II. S. 977. Hier ist noch zu beschreiben das von Cahours dargestellte anisinsalpetersaure Aethyloxyd. Formel: $C_{20}H_{11}NO_{10} = (C_4H_5O + C_{16}H_6O_4, NO_5)$. Man stellt es dar, indem man eine Auflösung von Anisinsalpetersäure in wasserfreiem Alkohol bei 60° bis 70° mit Salzsäure-Gas sättigt, oder indem man Anisinsäure-Aether in rauchender Salpetersäure auflöst, und in jedem Fall die Flüssigkeit hierauf mit Wasser vermischt, wodurch es in gelblichen Flocken sich ausscheidet. Diese werden mit Ammoniak und dann mit Wasser gewaschen, und hierauf in Alkohol aufgelöst, aus welchem beim Verdunsten die Verbindung sich in Krystallen ausscheidet. Die Krystalle sind grofse, glänzende, bei 98° bis 100° schmelzbare Tafeln, die sich nicht in Wasser auflösen und durch Kali in Alkohol und Anisinsalpetersäure zersetzt werden.

Anisinsalpetersaures Methyloxyd. Wird dargestellt durch Kochen eines Gemisches von Anisinsalpetersäure, Holzgeist und Schwefelsäure, oder durch Auflösen von anisinsaurem Methyloxyd in rauchender Salpetersäure und Vermischen mit Wasser, wodurch es als Niederschlag sich ausscheidet, den man aus Alkohol krystallisiren lässt. Es bildet blättrige Krystalle von gelblicher Farbe, die bei 100° schmelzen, und ohne Zersetzung sich verflüchtigen.

Chlor- und Bromanisinsäure, die mit der Chlor- und Bromodragonesinsäure von Laurent (Bd. II. S. 978) identisch und mit dem chloro- und bromosalicylsaurem Methyloxyd gleich zusammengesetzt sind, erhält man auf die a. a. O. angegebene Art. Die Bromanisinsäure giebt durch Destillation mit überschüssiger Kalkerde ein ölartiges Product, das Bromanisol $= C_{14}H_7BrO_2$ (s. o.). Durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf wasserfreien Anisinäther und Krystallisation des erhaltenen Products aus Alkohol, oder indem man die Alkohol-Auflösung der Chlor- oder Bromanisinsäure mit Salzsäure-Gas behandelt, erhält man den Chlor- oder Bromanisinäther und durch Kochen der Bromanisinsäure mit wasserfreiem Holzgeist und concentrirter Schwefelsäure des bromanisinsaure Methyloxyd.

Chloranisinäther $= C_{20}H_{11}ClO_6 = (C_4H_5O + C_{16}H_6ClO_5)$ bildet glänzende nadelförmige Krystalle, wird durch Alkalien in Alkohol und Chloranisinsäure zersetzt. Der Bromanisinäther hat ähnliche Eigenschaften und eine entsprechende Zusammensetzung.

Bromanisinsaures Methyloxyd $= C_{18}H_9BrO_6 = C_2H_3O + C_{16}H_6BrO_5)$. Krystallisirt in kleinen durchsichtigen Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Holzgeist, schwer löslich in Aether.

Schn.

Fergusonit. Die Zusammensetzung dieses Minerals bestimmte Hartwall zu 47,75 Tantalsäure, 41,92 Yttererde, 4,68 Ceroxydul, 3,02 Zirkonerde, 1,00 Zinnoxyd, 0,95 Uranoxyd. Eine Formel für dasselbe lässt sich hiernach nicht mit Sicherheit aufstellen, jedoch ergiebt sich hierdurch die Verschiedenheit des Fergusonits vom Yttrotantalit (s. d.), mit welchem er früher verwechselt wurde. Der erstere enthält eine weit gröfsere Mengen Basen, im Vergleich zur Tantalsäure, als der letztere. Der Fergusonit krystallisirt in quadratischen Octaëdern, mit unvollkommnen Spaltungsrichtungen parallel den Flächen der Grundform.

Bruch: muschlig. Glanz: fettartig bis halbmetallisch. Farbe: pechschwarz. Spec. Gew. 5,8. Härte: zwischen Apatit und Feldspath. — Hat sich bisher nur im Quarze von Kikertaursak, in der Gegend des Cap Farwel, auf Grönland gefunden. *Th. S.*

Ferment, Fermentation s. Gährung.

Fermentöle. Bei der Gährung und Fäulniss neutraler Pflanzensäfte erzeugen sich, wie bekannt, stets flüchtige, meist übelriechende Substanzen. Wenn aber manche Pflanzen einer Gährung unterliegen, so bilden sich dabei ätherische wohlriechende Oele. Büchner beobachtete zuerst, dass, wenn das zerstofsene Kraut von *Gentiana Centaureum* mit Wasser übergossen, einige Zeit stehen gelassen, und dann destillirt wird, ein eigenthümliches Oel übergeht, was man durch Destillation des frischen Krautes mit Wasser nicht erhält. Man hat später bei mehreren Pflanzen durch dasselbe Verfahren verschiedene ätherische Oele erhalten, die man alle mit dem allgemeinen Namen Fermentöl belegt. Aus vielen riechenden Pflanzen, den Veilchen, Hollundern, Lindenblumen, hat man durch Destillation noch kein ätherisches Oel gewinnen können, obwohl bei den meisten Pflanzen der Geruch von einem ätherischen Oele herrührt. Es wäre wohl möglich, dass der Geruch auf ähnlicher Bildungsweise, noch während des Lebens der Pflanzen beruht. Lässt man manche sonst wenig riechende Pflanzen in geringer Menge mit Wein oder Bier gähren, so ertheilen sie dem ganzen Gemenge einen deutlichen Geruch, der oft sehr verschieden von dem schwachen Geruch der zugesetzten Pflanzen ist; so pflegt man am Rhein gewisse Rautenarten, auch Salvey dem Most zuzusetzen, um einen bouquetreicheren Wein zu erhalten. Wahrscheinlich findet hier ebenfalls eine solche Fermentölbildung Statt.

Fermentoleum Centaurei minoris. Man macerirt die Pflanze 24 bis 48 Stunden mit Wasser, destillirt, giebt das Destillat zurück, sammelt die obenaufschwimmenden Oeltröpfchen, und giefst das Wasser so oft zurück, als noch Oeltropfen sich auf dem Destillate zeigen; man erhält ein ätherisches Oel von starkem, aber nicht angenehmem Geruch, das leicht reducirbare Metalloxyde ihres Sauerstoffs beraubt.

Fermentoleum Querci. Die Blätter von Quercus Robur werden zerstofsen, mit Wasser übergossen der Gährung überlassen, dann destillirt, das Destillat cohobirt mit Aether geschüttelt, der Aether abgenommen und abdestillirt. Es bleibt ein grünliches wohlriechendes Oel zurück, welches brennend schmeckt, ein specif. Gew. = 0,795 hat, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser dagegen schwer löslich ist, sich mit fetten und ätherischen Oele mischt, Harz leicht auflöst, Lackmus röthet und durch Schwefelsäure geschwärzt wird.

Fermentoleum Millefolii. Aus 22 Pfund des Krautes erhielt auf dieselbe Weise Bley 20 Gran des Fermentöles. Es war nicht blau und roch nicht wie das gewöhnliche ätherische Oel von Millefolium, sondern war gelbbraun und von aromatisch bitterlichem Geschmack. Ferner erhielt derselbe aus 24 Pfund blühendem *Herba Echii vulg.* 80 Gran Fermentöl, was nach Traubenblättern roch, leichter als Wasser war, eine reingelbe Farbe hatte und mit rufsender Flamme brannte. 46 Pfund blühender *Herba Urticae urens* lieferten $\frac{1}{2}$ Loth Fermentöl von scharfem betäubenden Geruch.

Fermentoleum Salicis et Plantaginis. Aus den Blättern der Weiden und des Wegerigs hat Bley später ebenfalls durch Gährung, Destillation und Sättigen des Wassers mit Kochsalz sehr flüchtige ätherische Fermentöle erhalten, die sich mit concentrirter Schwefelsäure rothbraun färben und verharzen, mit Jod nicht fulminiren, mit Salpetersäure sich unter starkem Schäumen zerlegen, und eine bitterschmeckende Substanz hinterlassen, Eigenschaften, die allen Fermentölen zukommen.

60 Pfund *Chaerophyllum silvestre* lieferten Bley 1 Drachme Fermentöl. Chlor entfärbte das braungelbe, stark riechende, kratzend schmeckende Oel unter Abscheidung gelber Flocken, ohne seinen Geruch zu zerstören.

Fermentöl der Aepfel (Maloïle). Das Zellgewebe der Reinette- und Calville-Aepfel soll sich beim Liegen mit einer wässerigen Flüssigkeit füllen, welche ein moschusähnlich riechendes Oel enthält, bei 109° siedet, mit heller Flamme brennt, sich in Aether und Weingeist leicht löst, von Chlor zersetzt wird, mit Salzsäure eine krystallisirende Verbindung giebt. Es enthält 64,15 Kohlenstoff, 20,65 Wasserstoff, 15,20 Sauerstoff (Rossignon). *V.*

Fernambuk s. Rothholz.

Fernambukpapier s. Reagenspapier.

Ferridcyan, Ferridcyanmetalle. Entsprechend den Verbindungen des Eisencyanürs mit anderen Cyanmetallen, giebt es eine Gruppe von Körpern, die nach ihrer Zusammensetzung als Eisencyanid-Doppelsalze angesehen werden können, deren Verhalten aber anzudeuten scheint, dass das Eisen in ihnen in einer anderen Verbindungsweise enthalten ist, insofern es nämlich durch Alkalien, lösliche Schwefelmetalle und andere Substanzen, welche es sonst aus seinen Salzen abscheiden, aus diesen Verbindungen durchaus nicht frei gemacht wird, und nur dadurch seine gewöhnlichen Eigenschaften wieder erlangt, dass die Verbindung durch Glühhitze oder andere Mittel gänzlich zerstört wird. Dieses Verhalten, welches dem der Eisencyanür-Doppelsalze ganz gleich ist, hat viele Chemiker veranlasst, auf diese Körper dieselbe Betrachtungsweise anzuwenden, welche im Artikel Ferrocyan, Ferrocyanmetalle, in Bezug auf die Eisencyanür-Doppelsalze angegeben ist. So wie man nämlich diese als Verbindungen von Metallen mit einem eigenthümlichen eisenhaltigen Radical, dem Ferrocyan, betrachtet, so nimmt man auch in Bezug auf die sogenannten Eisencyanid-Doppelsalze an, dass sie keine Cyan-Doppelverbindungen sind, sondern einfache Haloïdsalze, bestehend aus einem Metall und einem eigenthümlichen, aus Kohlenstoff, Stickstoff und Eisen zusammengesetzten Radical oder Salzbilder. Dieses Radical nannte J. L. Ferridcyan; die Körper, welche von Berzelius und anderen Chemikern als Eisencyanid-Doppelsalze angesehen werden, sind hiernach Ferridcyanmetalle. Das Ferridcyan besteht aus 2 At. Eisen und den Bestandtheilen von 6 Aeq. Cyan, oder aus $Fe_2C_{12}N_6$; es stimmt in der Zusammensetzung mit dem Ferrocyan überein, hat aber ein doppelt so grofses Atomgewicht, und wird deshalb durch das Symbol 2 Cfy bezeichnet. Die Mehrzahl seiner Verbindungen besteht aus

1 At. Ferridcyan und 3 At. Metall, entsprechend der Formel 2 Cfy . 3 M. Hat jedoch ein Metall aufser dem Oxyd MO, welchem dieses Verbindungs-Verhältniss entspricht, noch andere basische Oxyde, z. B. M_2O, MO_2, so bildet es auch im Allgemeinen die entsprechenden Ferridcyanverbindungen 2 Cfy . 6 M und 4 Cfy . 3 M, wenn gleich diese bis jetzt wenig oder gar nicht bekannt sind. Als Doppelcyanide betrachtet, erhalten diese Verbindungen die Formeln $3 M Cy + Fe_2 Cy_3$, $3 M_2 Cy + Fe_2 Cy_3$, $3 M Cy_2 + 2 Fe_2 Cy_3$, und stimmen darin mit einander überein, dass das Eisencyanid und das andere Cyanmetall gleich viel Cyan enthalten. Ihre Benennungen nach dieser Ansicht ergeben sich von selbst; Ferridcyankalium wird z. B. Kalium-Eisencyanid, Kupferferridcyanür wird Kupfercyanür-Eisencyanid, Zinnferridcyanid wird Zinncyanid-Eisencyanid genannt u. s. w.

Durch Behandlung mit einer Wasserstoffsäure oder mit einer Sauerstoffsäure bei Gegenwart von Wasser, z. B. durch Salzsäure oder wässerige Schwefelsäure, werden diese Salze zersetzt, indem das Metall in Chlormetall oder schwefelsaures Salz übergeht, und an seiner Stelle 3 Aeq. Wasserstoff mit dem Ferridcyan in Verbindung treten. Dadurch entsteht ein Körper von saurem Geschmack und überhaupt allen Eigenschaften einer Säure, welcher in Berührurg mit einem Metalloxyd wieder Wasser und ein Ferridcyanmetall bildet, und dieses Streben so entschieden zeigt, dass er Kohlensäure und selbst stärkere Säuren aus ihren Verbindungen austreibt. Dieser Körper wird daher als eine Wasserstoffsäure = 2 Cfy . 3 H, angesehen und Ferridcyanwasserstoffsäure genannt (s. d. Art.). Berzelius betrachtet ihn dagegen als eine Verbindung von Blausäure und Eisencyanid = $3 H Cy + Fe_2 Cy_3$ und nennt ihn Wasserstoff-Eisencyanid. Seine Eigenschaften scheinen offenbar der ersteren Ansicht günstiger zu seyn, für und gegen welche sich im Uebrigen ungefähr dasselbe sagen lässt, was bei den Ferrocyanverbindungen in Bezug auf diese angeführt ist.

Die Ferridcyanverbindungen der Alkalimetalle sind auflöslich in Wasser, krystallisirbar, und von schöner rubinrother Farbe; die Radicale der Erden und die Schwermetalle bilden mit dem Ferridcyan meist unlösliche Verbindungen von verschiedener Farbe, die durch Alkalien in Metalloxyd und eine lösliche Ferridcyanverbindung zersetzt werden. Erstere lassen sich wahrscheinlich durch Auflösung des Eisencyanids in der Cyanverbindung des betreffenden Metalls, z. B. in Cyankalium, darstellen; da indess das Eisencyanid schwierig darstellbar und wenig bekannt ist, so wird dieser Weg zur Darstellung der Ferridcyanmetalle nicht eingeschlagen. Man lässt sie vielmehr immer aus den Ferrocyanverbindungen entstehen, dadurch, dass man denselben durch Behandlung mit geeigneten Substanzen ¼ ihres Metallgehaltes entzieht, wobei 2 At. Ferrocyanmetall = 2 Cfy . 4 M in 1 At. der entsprechenden Ferridcyanverbindung = 2 Cfy . 3 M übergehen. Mancherlei Substanzen, z. B. Chlor und andere Salzbilder, Chromsäure, Superoxyde u. s. w. sind im Stande, diese Umwandlung zu bewirken, welche, und mit ihr die Existenz der Ferridcyanverbindungen überhaupt, von L. Gmelin entdeckt wurde. Die in Wasser nicht auflöslichen Ferridcyanmetalle werden jedoch gewöhnlich dadurch dargestellt, dass man ein aufgelöstes Salz des betreffenden Metalls mit Ferridcyankalium niederschlägt, wobei 3 At. des ersteren den Sauerstoff und die

Säure oder den Salzbilder an das Kalium abtreten. Die so gebildeten Niederschläge enthalten indess oft Ferridcyankalium in unlöslicher Doppelverbindung, weshalb, wenn die Verbindung ganz rein seyn soll, Ferridcyanwasserstoffsäure ein besseres Fällungsmittel ist.

In starker Hitze werden alle Ferridcyanverbindungen zersetzt. Sie gehen dabei, wie es scheint, im Allgemeinen zuerst in Ferrocyanmetalle über, indem $1/4$ des Ferridcyans unter Entwickelung von Cyangas und Stickgas in Eisencyanür und dann in Kohlenstoffeisen verwandelt wird; die Ferrocyanmetalle erleiden dann bei stärkerem Erhitzen die bei diesen angeführte Zersetzung. Säuren zersetzen die Ferridcyanmetalle auf angeführte Art, und bilden Ferridcyanwasserstoffsäure, die, wenn man die saure Mischung einige Zeit stehen lässt, oder erwärmt, in Blausäure und einen hellblauen oder grünen unlöslichen Körper zerfällt. Manche von ihnen, namentlich die in Wasser nicht löslichen, werden indess durch Säuren nur schwer und unvollständig zersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure lassen die meisten sich ohne Zersetzung mischen, indem sie damit ähnliche Verbindungen bilden, wie die Ferrocyanmetalle. Auch beim Erhitzen zeigt die Mischung das bei diesen angeführte Verhalten. Durch Salpetersäure, Königswasser oder Chlor werden sie mehr oder weniger vollständig zerstört, durch letzteres unter Abscheidung grüner unlöslicher Cyaneisenverbindungen. Viele von ihnen lassen sich durch desoxydirend wirkende Mittel leicht in Ferrocyanverbindungen zurückführen (vrgl. Ferridcyankalium).

In Bezug auf die Erkennung der Ferridcyanmetalle, die übrigens aus den angegebenen Eigenschaften sich ergiebt, kann noch bemerkt werden, dass die wässerige Auflösung derselben mit Eisenoxydulsalzen einen tief blauen Niederschlag von Ferridcyaneisen (s. d.) hervorbringt, mit Eisenoxydsalzen dagegen ein klares dunkelbraunes Gemisch (S. 61) bildet.

Ferridcyanammonium, $2\,Cfy\,.\,3\,NH_4$. Es kann, nach Bette, aus Ferrocyanammonium durch Behandlung mit Chlor auf ähnliche Art wie das Kaliumsalz dargestellt werden. Es bildet sich auch in der wässerigen Lösung desselben, wenn man dieselbe längere Zeit stehen lässt, indem ein Theil des Ammoniaks entweicht. Es krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen von schön rubinrother Farbe, leicht löslich in Wasser; die Lösung wird durch Weingeist nicht gefällt. Die Krystalle enthalten nach Bette 6 At. Wasser, von welchem bei 100^0 nur ein kleiner Theil, und unter partieller Zersetzung, ausgetrieben werden kann. Das Salz zersetzt sich sonst weit weniger leicht als das Ferrocyanammonium.

Ferridcyanbaryum, $2\,Cfy\,.\,3\,Ba$, ist ein unauflösliches, bis jetzt nicht näher untersuchtes Salz, welches durch Sättigen der Ferridcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurer Baryterde dargestellt werden kann. Ferridcyanbaryum-Ferridcyankalium, $2\,Cfy\,.\,3\,Ba + 2\,Cfy\,.\,3\,K$, bildet sich, nach Bette, wenn das entsprechende Ferrocyandoppelsalz in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Chlor gesättigt wird. Der Ueberschuss desselben wird dann abgedunstet, und die Flüssigkeit mit etwas Alkohol vermischt, wodurch sich ein blauer Niederschlag ausscheidet, den man durch Filtriren entfernt. Aus der Flüssigkeit scheidet sich das Salz dann bei freiwilliger Verdunstung in kleinen schwarzen Krystallen aus, gemengt mit rothgelben Nadeln von Ferridcyankalium, von denen es durch Auslesen befreit wird. Es wird dann in wenigem Wasser wie-

der aufgelöst und die Flüssigkeit freiwillig verdunsten gelassen. Dabei krystallisirt es in Blättern, die sich wie Glimmerkrystalle zu kurzen sechsseitigen Prismen vereinigen. Diese sind schwarz und undurchsichtig, aber die einzelnen Blätter sind, gegen das Licht gehalten, dunkelroth und durchsichtig. Das Salz giebt ein dunkelbraunes Pulver und enthält 12 At. Wasser. In Wasser ist es leicht löslich; durch Zusatz von vielem Alkohol wird es aus dieser Lösung gefällt.

Ferridcyanblei, 2 Cfy . 3 Pb, erhält man nach Gmelin, wenn wässerige Lösungen von Ferridcyankalium und salpetersaurem Bleioxyd vermischt und das Gemisch stehen gelassen wird. Es scheidet sich dann in dunkelbraunrothen, kammförmig vereinigten Krystallen aus, die in Wasser, namentlich warmem, etwas löslich sind. Die wässerige Lösung setzt beim Kochen ein blauweifses Pulver ab.

Ferridcyancalcium, 2 Cfy . 3 Ca + 10 aq. Wird nach Bette auf dieselbe Art wie das Natriumsalz dargestellt. Es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in feinen rothen Nadeln, die an der Luft sich unverändert erhalten, während das zu Pulver zerriebene Salz leicht zerfliefst. Durch Alkohol wird es aus seiner wässerigen Lösung nicht gefällt.

Ferridcyaneisen. a) Eisenferridcyanür, 2 Cfy . 3 Fe, oder 3 Fe Ɇy + Fe_2 $Ɇy_3$. Durch Vermischen von aufgelöstem Ferridcyankalium mit einer Auflösung von Eisenchlorür oder einem Eisenoxydulsalz entsteht ein tief blauer, dem eigentlichen Berlinerblau (s. Ferrocyaneisen) durchaus ähnlicher Niederschlag, welcher, namentlich in England, häufig als Berlinerblau benutzt wird, und den Namen *Turnbull's blue* führt. Er scheint zwar im Allgemeinen aus Ferridcyaneisen zu bestehen, jedoch fast immer eine gewisse Menge Ferridcyankalium in unlöslicher Verbindung zu enthalten, so dass es durch Behandlung mit Wasser nicht vollständig daraus abgeschieden werden kann. Lässt man den Niederschlag durch Eintröpfeln von aufgelöstem Ferridcyankalium zu überschüssigem Eisenchlorür entstehen, und wird derselbe mit siedend heifsem Wasser ausgewaschen, so enthält derselbe nach Wr. und Völckel im lufttrockenen Zustande noch über 5 Proc. Kalium, und seine Zusammensetzung entspricht einer Verbindung von 4 At. Ferridcyaneisen mit 1 At. Ferridcyankalium. Durch Digeriren mit aufgelöstem Eisenchlorür kann man ihm nach Williamson das Ferridcyankalium noch mehr und fast vollständig entziehen, so dass er bei der Analyse nur noch einen fast unmerklichen Kaliumgehalt zeigt, und seine Zusammensetzung — im wasserfreien Zustande gedacht, denn er enthält, wie das eigentliche Berlinerblau, eine beträchtliche Menge Wasser, welches nicht ohne beginnende Zersetzung der Verbindung daraus ausgetrieben werden kann — mit der Formel 2 Cfy . 3 Fe übereinstimmt. Im frisch gefällten Zustande mit Kali behandelt, zersetzt er sich mit demselben in Eisenoxyd-Oxydul und Ferrocyankalium, eine Reaction, durch welche er sich von dem eigentlichen Berlinerblau, welches mit Kali Eisenoxyd giebt, wesentlich unterscheidet, und die aus der Einwirkung von 4 At. Kali auf 1 At. Ferridcyaneisen sich leicht erklärt. — Der mit überschüssigem Ferridcyankalium erzeugte Niederschlag verliert nach Williamson durch Waschen mit Wasser nicht seinen Kaliumgehalt, und hat eine Zusammensetzung, die ungefähr einer Verbindung von 5 At. Ferridcyaneisen und 1 At. Ferridcyankalium entspricht, woraus, bei Berücksichtigung der Analyse von Wr. und Völckel, zu folgen scheint, dass diese Niederschläge im Allgemeinen leicht Gemenge mehrerer Verbindungen sind. Nach dem

Abfliefsen der Salzlösung scheint dieser Niederschlag sich in dem Waschwasser aufzulösen, und färbt dasselbe blau; filtrirt man ihn indess mit Anwendung eines hydrostatischen Druckes durch mehrfach zusammengelegtes Papier, so bleibt er vollständig auf dem Filter zurück und das Waschwasser ist farblos. Die blaue Flüssigkeit enthält also den Niederschlag blofs in Suspension und bei Anwendung heifsen Wassers, wodurch derselbe dichter wird, lässt er sich auch durch ein einfaches Filter von der Flüssigkeit absondern.

Nach einem von J. L. angestellten Versuche erscheint es indess als möglich, dass diese Körper gar kein Ferridcyaneisen enthalten, sondern Gemenge sind von Eisenferrocyanid (3 Cfy . 4 Fe) mit Ferrocyaneisenkalium (Cfy . $\left\{\begin{matrix} K \\ Fe \end{matrix}\right.$, s. u.), oder Eisenferrocyanür (Cfy . 2 Fe), und in jedem Fall scheinen sie nach diesem Versuche mehr oder weniger von diesen Verbindungen eingemengt zu enthalten. Vermischt man nämlich eine siedend heifse Lösung von Ferridcyankalium mit Eisenoxydullösung in einem solchen Verhältniss, dass es zur vollständigen Zersetzung des ersteren nicht ausreicht, so entsteht nach J. L. und Williamson[1]) ein Niederschlag von Eisenferrocyanid, und die Flüssigkeit enthält nach dem Filtriren Ferrocyankalium. Diese Zersetzung erklärt sich aus der Wechselwirkung von z. B. 4 At. schwefelsaurem Eisenoxydul auf 2 At. Ferridcyankalium, wodurch 1 At. Eisenferrocyanid, 1 At. Ferrocyankalium und 4 At. schwefelsaures Kali entstehen können. Durch Zersetzung des so gebildeten Ferrocyankaliums mit einem anderen Theile des Eisenoxydulsalzes entsteht nun Ferrocyaneisenkalium, oder vielleicht auch, bei Ueberschuss an Eisensalz, Eisenferrocyanür, welche sich dann dem Eisenferrocyanid beimischen, wodurch eiu gemengter Niederschlag entsteht, welcher dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt, wie eine Verbindung von 5 At. Ferridcyaneisen mit 1 At. Ferridcyankalium, oder wie reines Ferridcyaneisen, so dass das wahre Sachverhältniss durch die Analyse allein nicht entschieden werden kann. Um diese Entscheidung zu erlangen, müssten die ersten Portionen des Niederschlages von den später entstehenden abgesondert, und jeder Antheil für sich analysirt werden, auch wäre namentlich zu entscheiden, ob die Umwandlung des Ferridcyankaliums in Blutlaugensalz durch Eisenoxydulsalz auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, und ob das Ferrocyankalium durch Behandlung mit überschüssigem Eisenoxydulsalz in der That kaliumfreies Eisenferrocyanür giebt, welches die letztere Betrachtungsweise voraussetzt, da der Niederschlag aus Ferridcyankalium mit überschüssigem Eisensalz nach Williamson fast kaliumfrei ist. Diese Zersetzungs-Erscheinungen werden übrigens noch complicirter durch die Beobachtung von Williamson, dass Ferrocyankalium, bei Siedhitze mit etwas Eisenchlorid vermischt, mit dem entstandenen Niederschlag erwärmt und dann davon abfiltrirt, zum Theil in Ferridcyankalium verwandelt ist, dadurch gebildet, dass entweder das Eisenchlorid in Chlorür überging, und $1/4$ des im Blutlaugensalz enthaltenen Kaliums in Chlorkalium verwandelte, oder, nach Williamson[1], dass 3 At. Blutlaugensalz sich mit 1 At. Eisenchlorid in 3 At. Chlorkalium, 1 At. Ferridcyankalium und 1 At. Eisenferrocyanür zersetzte, welches letztere dann im Niederschlage enthalten seyn müsste.

Blau gefärbte Körper, die nach ihrer Entstehungsweise Ferridcyan-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII. S. 225.

eisen seyn oder enthalten können, sind ferner noch 1) der Niederschlag, welcher durch Ferridcyanwasserstoffsäure in Eisenoxydulsalzen erzeugt wird; 2) der in einer Auflösung von Eisenoxyd-Oxydul ($FeO \,.\, Fe_2O_3$) oder in einer Mischung aus 1 At. Eisenchlorür und 1 At. Eisenchlorid durch Blutlaugensalz hervorgebrachte Niederschlag. Ein solches Gemisch kann nämlich mit 2 (Cfy . 2 K), 4 At. Chlorkalium und einen Niederschlag geben, der die Elemente von 2 At. Ferrocyan und 3 At. Eisen enthält. Der so entstandene Niederschlag hat eine schönere violetblaue Farbe, als das mit blofsem Eisenoxydsalz und Ferrocyankalium gefällte Berlinerblau, und nach J. L.[1]) kommt im Handel ein ausgezeichnet schönes kupferfarbiges Berlinerblau vor, welches bereitet wird, indem man 11 Thle. (4 At.) Eisenvitriol in Wasser löst, mit 4 Thln. Salzsäure und dann allmälig mit so viel Chlorkalk versetzt, dass es völlig in Oxydsalz verwandelt wird, hierauf eine Lösung von 11 Thln. (4 At.) Eisenvitriol hinzufügt und dann die Mischung durch 20 Thle. (fast 5 At.) Blutlaugensalz niederschlägt, worauf man den Niederschlag auswäscht, mit Gummiwasser anrührt, auspresst und trocknet. 3) Durch Vermischen einer Auflösung von Ferridcyankalium mit concentrirter Schwefelsäure wird nach Williamson ein grüner Körper abgeschieden, der kaliumhaltig ist und nicht näher untersucht wurde. Wird er längere Zeit mit Schwefelsäure gekocht, so ändert er seine grüne Farbe in eine blaue um, indem ein Theil Cyan zerstört und in Ammoniak und wahrscheinlich Kohlenoxydgas verwandelt wird. Der blaue Körper besitzt dann noch einen sehr geringen Kaliumgehalt, enthält aber im Uebrigen auf 5 At. Eisen die Bestandtheile von 6 Aeq. Cyan und 13 At. Wasser, so dass man ihn als wasserhaltiges Ferridcyaneisen betrachten könnte. Im frisch gefällten Zustande mit Kali behandelt, zersetzt er sich mit demselben in Ferrocyankalium und Eisenoxyd-Oxydul, nach dem Trocknen an der Luft giebt er aber mit Kali fast blofs Eisenoxyd, indem nach Williamson beim Trocknen durch die Bestandtheile des Wassers und den Sauerstoff der Luft Eisenoxyd und Ferrocyanwasserstoffsäure gebildet wird, die dann unter Blausäure-Entwickelung sich weiter zersetzt. Der aus Ferridcyankalium durch Eisenoxydulsalz gefällte Niederschlag erleidet beim Trocknen dieselbe Veränderung. 4) Der in einer Mischung von Ferridcyankalium und einem Eisenoxydsalz durch Schwefelwasserstoff und andere reducirende Substanzen erzeugte Niederschlag, der aber ebenso gut Eisenferrocyanid seyn kann (vergl. S. 61).

Es wurde angeführt, dass das Ferridcyaneisen bei seiner Fällung aus Ferridcyankalium immer einen Theil dieses Salzes mit sich niederschlägt und damit eine unlösliche Verbindung bildet. Eine, wie es scheint, constant zusammengesetzte Verbindung dieser Art wurde auf anderem Wege von Williamson dargestellt, welcher dieselbe Ferridcyaneisenkalium nannte. Sie besteht aus (2 Cfy . 3 K) + 2 (2 Cfy . 3 Fe) + 12 aq. oder aus $2\,Cfy \,.\, \left\{\begin{matrix} K \\ 2Fe \end{matrix}\right. + 4\,aq.$ und bildet sich, wenn man das Ferrocyaneisenkalium ($Cfy \,.\, \left\{\begin{matrix} K \\ Fe \end{matrix}\right.$, s. unten) der Luft oder der Wirkung anderer oxydirender Agentien aussetzt, wodurch die Hälfte des Kaliums ihm entzogen und oxydirt wird. Man stellt sie dar, indem man das Ferrocyaneisenkalium in Berüh-

[1]) Pogg. Ann. Bd. XXIV. S. 364.

rung mit verdünnter Schwefelsäure (welche die Umwandlung beschleunigt) der Luft aussetzt, oder besser durch Behandlung desselben mit einem Gemisch aus 1 Vol. concentrirter Salpetersäure und 20 Vol. Wasser. Man erhitzt das Ferrocyaneisenkalium mit diesem Gemisch, bis die Flüssigkeit dem Sieden nahe ist, und das Salz unter Entwickelung von Stickoxydgas sich lebhaft blau zu färben beginnt. Dann wird, um eine zu weit gehende Oxydation zu verhüten, die Mischung vom Feuer entfernt, worauf die Einwirkung der Säure gewöhnlich ohne weitere Erwärmung sich fortsetzt und beendigt. Die vollständige Umwandlung des weifsen Salzes in das blaue Ferridcyaneisenkalium erkennt man daran, dass eine Probe desselben beim Kochen mit Kali blofs Eisenoxyd und nicht Eisenoxydul giebt; eine bereits begonnene Zersetzung des Ferridcyaneisenkaliums zeigt sich dadurch, dass die von dem Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit nicht blofs Blutlaugensalz, sondern auch Ferridcyankalium enthält. Ist eine solche eingetreten, so kann die Verbindung nicht mehr rein erhalten werden, sondern die Bereitung muss mit einer neuen Portion angefangen werden. Das Ferridcyaneisenkalium wird durch Filtriren und Auswaschen von der Salzlösung getrennt, welche blofs salpetersaures Kali, kein Eisensalz enthält. Es besitzt eine prachtvoll violetblaue Farbe, zeigt aber in trockenem Zustande wenig oder gar nichts von dem dem Berlinerblau eigenthümlichen Kupferglanz. Durch Behandlung mit Kali wird es in Ferrocyankalium und Eisenoxydhydrat zersetzt; $2\ Cfy.\left\{\begin{matrix}K\\2Fe\end{matrix}\right.$ geben nämlich mit 3 At. Kali 1 At. Eisenoxyd und 2 At. Ferrocyankalium. Erwärmt man es mit einer Auflösung von Blutlaugensalz, so wird es hellblau und das Blutlaugensalz geht in Ferridcyankalium über, so dass man nach Williamson dieses Salz mit Vortheil so darstellen kann. Es entzieht hierbei dem Blutlaugensalz wieder 1 At. Kalium, verwandelt sich aber dabei nicht gänzlich wieder in Ferrocyaneisenkalium, sondern scheint in eine Verbindung $2\left(Cfy.\left\{\begin{matrix}K\\Fe\end{matrix}\right.\right)+2Cfy.\left\{\begin{matrix}K\\2\,Fe\end{matrix}\right.$ überzugehen. Durch oxydirende Mittel wird diese wieder in Ferridcyaneisenkalium verwandelt.

Durch fortgesetztes Kochen mit Salpetersäure wird das Ferridcyaneisenkalium in einen Körper von dunkel sammetgrüner Farbe verwandelt, der am Lichte blau wird, und so wenig Kalium enthält, dass dasselbe als unwesentlicher Bestandtheil anzusehen ist. Er enthält nach Williamson auf 5 At. Eisen nahezu die Elemente von 7 Aeq. Cyan und 5 At. Wasser, und giebt bei der Zersetzung durch Kali Eisenoxyd und ein Gemisch von Ferro- und Ferridcyankalium. Dasselbe Verhalten zeigt auch die grüne Materie, welche entsteht, wenn man eine Lösung von Ferridcyankalium oder einer anderen Ferro- oder Ferridcyanverbindung anhaltend mit Chlor behandelt, und die rothe Flüssigkeit dann erwärmt. Sie besteht aber nach Pelouze aus $Fe_3\,Cy_4 + 4$ aq. und wurde als Eisencyanür-Cyanid Bd. II. S. 772 bereits aufgeführt. Ein ähnlicher grüner Körper, der aber aus $Fe_2\,Cy_3 + 3$aq. besteht, bildet sich ferner durch Zersetzung der Ferridcyanwasserstoffsäure (s. d.). Alle diese Körper, mit Ausnahme etwa des letzten, haben eine solche Zusammensetzung, dass sie nicht als Ferro- oder Eerridcyanverbindungen betrachtet werden können; vielleicht sind sie als die eigentlichen Cyaneisen-Verbindungen anzusehen. Eine grüne Materie entsteht ferner auch noch, wenn in wässerige Blausäure Chlorgas geleitet und die Flüssigkeit dann

mit einem aufgelösten Eisensalz, hierauf mit Kali und endlich mit einer Säure vermischt wird, und, nach anderen Angaben, durch Behandlung von Blutlaugensalz mit Chlor und darauf folgende Fällung mit einem Eisenoxydsalz, so wie unter gewissen Umständen beim Abdampfen der Lösung des Ferrocyanammoniums und anderer Ferrocyanverbindungen.

b) Eisenferridcyanid, 6Cfy.6Fe oder 2Cfy.2Fe. Vermischt man Ferridcyanwasserstoffsäure, Ferridcyankalium oder eine andere aufgelöste Ferridcyanverbindung mit Eisenchlorid oder einem Eisenoxydsalz, so entsteht eine klare dunkelbraune Flüssigkeit, von welcher man gewöhnlich annimmt, dass sie Eisencyanid, $Fe_2 Cy_3$, aufgelöst enthält; dieses kann aber seiner Zusammensetzung und Entstehung nach auch als Eisenferridcyanid oder die dem Oxyd entsprechende Ferridcyanverbindung des Eisens angesehen werden. Es ist wenig bekannt und sehr leicht zersetzbar. Das Gemisch aus Ferridcyankalium und Eisenchlorid bedeckt sich nach Gmelin allmälig mit einer blauen Haut, indem Chlor oder Cyan entweicht, je nachdem das Eisenchlorid oder das Kaliumsalz im Ueberschuss vorhanden ist. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und andere desoxydirend wirkende Körper fällen aus der Flüssigkeit ebenfalls ein blaues Pulver, dessen Zusammensetzung nicht untersucht ist. In reinerer Form erhält man es, nach Berzelius, indem man aus der Auflösung des Ferridcyankaliums das Kalium durch Kiesel-Eisenfluorid ($Fe_2 F_3 + 2 Si F_3$) genau ausfällt. Man erhält es dann als dunkel braungelbe Flüssigkeit von zusammenziehendem Geschmack, die beim Verdunsten allmälig blau wird und sich fast gänzlich in eine blaue Materie verwandelt. Eine Substanz, welche die Zusammensetzung des Eisencyanids besitzt, entsteht übrigens auch durch Zersetzung der Ferridcyanwasserstoffsäure (s. d.). — Durch Vermischen von Cyankalium und Eisenchlorid entsteht Chlorkalium, freie Blausäure und Eisenoxydhydrat, welches nach und nach durch die Blausäure partiell reducirt wird, und etwas Blutlaugensalz bildet.

Ferridcyankadmium. Ferridcyankalium erzeugt in der Auflösung der Kadmiumsalze einen blassgelben, in Ammoniak und Ammoniaksalzen löslichen Niederschlag.

Ferridcyankalium, 2Cfy.3K; Kaliumeisencyanid = 3K€y + Fe_2€y_3 (Berzelius); rothes Cyaneisenkalium, rothes Blutlaugensalz, blausaures Eisenoxydkali. Dieses Salz, welches gewöhnlich zur Darstellung der übrigen Ferridcyanverbindungen dient und von L. Gmelin zuerst dargestellt wurde, entsteht, wenn zwei Atomen Blutlaugensalz (= 2 Cfy . 4 K) ein Atom Kalium entzogen wird, was durch mancherlei oxydirende Agentien geschehen kann (s. Ferrocyankalium). Gewöhnlich dient dazu Chlorgas, welches man, durch Waschen mit Wasser von Salzsäure befreit, in eine kalte wässerige Auflösung von Blutlaugensalz leitet, bis eine Probe der Flüssigkeit mit einem aufgelösten Eisenoxydsalz, welches vollkommen frei von Oxydul ist, keine blaue Fällung mehr giebt, sondern damit eine klare braune Flüssigkeit bildet. Durch mehr hineingeleitetes Chlor wird das gebildete Salz wieder zersetzt, wodurch Chlorcyan und eine dunkelrothe Flüssigkeit entsteht, die beim Erhitzen grünes Eisencyanür-Cyanid (s. S. 60. u. Bd. II. S. 772) absetzt, welches dann die Reinigung des Salzes sehr schwierig macht. Die Behandlung mit Chlor muss daher nur bis zur vollständigen Umwandlung des Blutlaugensalzes in Ferridcyankalium fortgesetzt, und während derselben die Flüssigkeit beständig in Bewe-

gung erhalten werden, damit das Chlor sich nicht stellenweise anhäufe, und die Zersetzung des gebildeten Salzes bewirke, die gleichwohl gewöhnlich nicht ganz vermieden wird. Die Flüssigkeit wird hierauf in etwas hochwandigen Gefäſsen, weil sie gern efflorescirt, abgedampft, bis sie beim Erkalten krystallisirtes Ferridcyankalium absetzt, welches dann durch Abwaschen mit kaltem Wasser, wiederholtes Auflösen, Filtriren und Krystallisation von anhängendem Kochsalz und dem ausgeschiedenen Cyaneisen befreit wird. Aus der Mutterlauge lässt sich durch geeignete Behandlung noch mehr von dem Salz gewinnen.

Um das grüne Cyaneisen, welches leicht mit durch das Filter geht, und die Krystalle verunreinigt, zu entfernen, ist es nach Posselt am besten, die Flüssigkeit abzudampfen, bis sie beim Erkalten Krystalle absetzen würde, und sie dann siedend heiſs mit etwas Kali zu vermischen, wodurch der grüne Körper zersetzt und Eisenoxydhydrat gebildet wird, welches sich dann leicht abfiltriren lässt. Dabei muss aber ein Ueberschuss an Kali vermieden werden, weil dadurch beim Abdampfen wieder Blutlaugensalz entstehen würde, welches jedoch auch schon durch Zersetzung des grünen Cyaneisens mit Kali (s. S. 60) sowie nach Gmelin durch anhaltendes Kochen des aufgelösten Ferridcyankaliums in geringer Menge gebildet wird, weshalb man die Krystalle desselben mit einem Eisenoxydsalz auf Blutlaugensalz prüfen, und, wenn sie solches enthalten, nochmals mit Chlor behandeln muss. Nach Berzelius ist es vielleicht besser, zur Auflösung des Cyaneisens statt Kali etwas Cyankalium hinzuzufügen.

Statt Chlor können zur Bereitung des Ferridcyankaliums auch andere Substanzen dienen, welche im Stande sind, dem Blutlaugensalz $\frac{1}{4}$ seines Kaliumgehaltes zu entziehen, und diese können vor dem Chlor Vorzüge haben, weil bei ihrer Anwendung die Bildung der grünen Cyanverbindung nicht stattfindet. Eine solche mit Vortheil anzuwendende Substanz ist nach Smee fein zerriebener Braunstein, welcher durch Digestion mit aufgelöstem Blutlaugensalz dieses in sehr reines Ferridcyankalium überführt. Nach Williamson ist ferner das Ferridcyaneisenkalium (s. S. 60) ein sehr geeignetes Mittel, dieses Salz darzustellen, indem man eine Auflösung von Blutlaugensalz mit einem Ueberschuss desselben digerirt. Man erhält es so ganz frei von jeder Verunreinigung, und dem abfiltrirten hellblauen Körper kann man durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure das Kalium wieder entziehen, so dass er wiederholt zur Darstellung des rothen Salzes dienen kann. Nach A. und C. Walter kann man Ferridcyankalium zweckmäſsig dadurch darstellen, dass man eine siedend heiſse Auflösung von Blutlaugensalz in 12 bis 15 Thln. Wasser mit festem Chlorkalk vermischt, bis die Flüssigkeit Eisenchlorid nicht mehr bläut, dann rasch filtrirt, die Flüssigkeit bis zur schwach alkalischen Reaction mit kohlensaurem Kali vermischt, und dann das Salz krystallisiren lässt.

Das Ferridcyankalium bildet groſse durchsichtige Krystalle von schöner rubinrother Farbe, deren Form dem rhombischen System angehört, und die kein Krystallwasser enthalten. Sie geben ein pomeranzengelbes Pulver von salzigem, schwach zusammenziehendem Geschmack. Von kaltem Wasser erfordern sie 3,8 Thle., nach anderen Angaben 2 Thle. zur Lösung; in siedend heiſsem Wasser sind sie weit leichter löslich. Die Auflösung besitzt eine braungelbe, oder bei gröſserer Verdünnung eine gelbe Farbe, und reagirt neutral. Durch Weingeist, worin das

Salz fast unlöslich ist, wird es aus dieser Flüssigkeit als gelbes Pulver gefällt. Beim Erhitzen unter Abschluss der Luft entwickelt es Cyangas und etwas Stickgas und lässt Ferrocyankalium und Cyankalium zurück, gemengt mit Kohlenstoffeisen und etwas Berlinerblau. In einer Kerzenflamme erhitzt, verbrennt es mit Lebhaftigkeit und sprüht glänzende Eisenfunken umher. Beim Erhitzen mit salpetersaurem Ammoniak zeigt es eine lebhafte Verpuffung und dabei entsteht im Anfange Ferrocyankalium. Dies geschieht auch nach Schönbein, wenn man das aufgelöste Salz der Wirkung des galvanischen Stromes aussetzt, wobei am negativen Pol Blutaugensalz abgeschieden wird, sowie unter Freiwerden von Blausäure und Absatz einer rothgelben Materie, durch Einwirkung des Sonnenlichts, in diesem Fall jedoch nur langsam. Dass auch durch anhaltendes Kochen seiner wässerigen Lösung etwas Blutlaugensalz entsteht, ist schon erwähnt; der Vorgang dabei scheint noch nicht bekannt zu seyn. Bei Gegenwart von Kali findet diese Umwandlung etwas leichter Statt, und dabei soll sich nach Boudault Cyangas entwickeln (?) und neben Blutlaugensalz Eisenoxyd und Cyankalium entstehen.

Die Umwandlung des Salzes in Ferrocyankalium geschieht vorzüglich leicht durch maucherlei Substanzen, welche man desoxydirende nennen könnte, welche aber insofern verschieden wirken, als sie entweder einem Atom des Salzes 1 At. Kalium zuführen, oder zwei Atomen desselben 1 At. Ferrocyan entziehen, wodurch dann im ersteren Fall 2 At., im letzteren 3 At. Ferrocyankalium entstehen. Die erstere Wirkungsart findet nach Boudault Statt, wenn man die Auflösung des Salzes mit Kali vermischt, und diese Mischung mit einem Metalloxyd oder einer anderen Substanz erwärmt, welche geneigt ist, noch Sauerstoff aufzunehmen, den sie dann dem Kali entzieht. Chromoxyd, in Kali gelöst und dieser Behandlung unterworfen, bildet chromsaures Kali; Bleioxyd und Manganoxydul verwandeln sich in Superoxyde; Zinn-, Kobalt- und Nickeloxydul werden ebenfalls höher oxydirt; oxalsaures Kali geht in kohlensaures Salz über. Farbstoffe, z. B. Indig, werden dadurch gebleicht und zerstört und Merzer hat ein solches Gemisch als Aetzmittel für den Zeugdruck empfohlen. Die zweite Art der Einwirkung scheinen nach Schönbein manche Metalle, z. B. Eisen, Zink, Zinn, Arsenik, auszuüben, wenn man sie mit der Auflösung des Salzes in Berührung lässt, wobei indess der nicht erklärte Umstand stattfindet, dass die Wirkung bei Abschluss der Luft zum Theil nicht erfolgt. Die ersteren dieser Metalle überziehen sich dabei mit einer Ferrocyan-Verbindung; das Arsenik verwandelt sich wahrscheinlich in arsenige Säure, durch Zersetzung von Wasser, dessen Wasserstoff Ferrocyanwasserstoffsäure bildet. In gleicher Art wirken wahrscheinlich schweflige Säure, phosphorige und unterphosphorige Säure, Stickoxydgas, manche organische Stoffe, z. B. Harnsäure, Ameisen-, Essig-, Weinstein- und Citronensäure, Morphin, Cinchonin u. a., die nach Schönbein der Lösung des Ferridcyankaliums mehr oder weniger rasch die Eigenschaft ertheilen, mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau zu bilden. Andere organische Körper, z. B. Aether, Weingeist, Zucker verändern für sich das Ferridcyankalium nicht, bewirken aber, nachdem ein Eisenoxydsalz hinzugefügt worden, nach und nach eine Abscheidung von Berlinerblau. — Schwefelwasserstoff bildet aus dem Salz sehr leicht Blutlaugensalz und Ferrocyanwasserstoffsäure unter Ausscheidung von

Schwefel. Die Wasserstoffverbindungen von Selen, Tellur, Phosphor, Arsenik und Antimon bringen eine entsprechende Wirkung hervor. Ammoniak, zur wässerigen Lösung des Salzes gemischt, verwandelt sich mit demselben nach Monthiers unter Entwickelung von Stickstoffgas in Ferrocyankalium und Ferrocyanammonium, eine Zersetzungsweise, die sich aus der Gleichung: $6\,(2\,Cfy\,.\,3\,K) + 8\,NH_3 = 9\,(Cfy\,.\,2\,K) + 3\,(Cfy\,.\,2\,NH_4) + 2\,N$ ergiebt. Durch Oxalsäure, wenn sie in hinreichender Menge mit der Lösung des Salzes gemischt ist, wird nach Schönbein die Wirkung mancher dieser Substanzen aufgehoben. Ueber die Umwandlung in Blutlaugensalz durch Eisenoxydulsalze vrgl. S. 58.

Säuren zersetzen das Ferridcyankalium im Allgemeinen in ein Kalisalz und in Ferridcyanwasserstoffsäure, die dann allmälig die ihr eigenthümliche, nicht näher untersuchte Zersetzung erleidet. Beim Kochen der sauren Mischung wird viel Blausäure entwickelt, und ein blauer Niederschlag abgeschieden. Beim Erhitzen des trockenen Salzes mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine blassgelbe, in stärkerer Hitze blauweifs und zähe werdende Masse, die wahrscheinlich eine Verbindung des Salzes mit Schwefelsäure enthält; noch stärker erhitzt, entwickelt das Gemisch Kohlenoxydgas und das Salz erleidet eine ähnliche Zersetzung, wie unter gleichen Umständen des Ferrocyankalium. In der Auflösung des Salzes bringt concentrirte Schwefelsäure einen grünen Niederschlag hervor, dessen Verhalten S. 59 angegeben ist. Durch Salpetersäure scheint das Salz auf ähnliche Art wie das Blutlaugensalz zersetzt zu werden. Durch Chlor wird es, wie angeführt, leicht zersetzt, und ein grüner Körper abgeschieden, dessen Verhalten und Zusammensetzung S. 60 angegeben ist.

Quecksilberoxyd, mit aufgelöstem Ferridcyankalium gekocht, zersetzt sich mit demselben nach Gmelin in Cyanquecksilber, Kali und Eisenoxyd, welchem etwas Kalium und Cyan hartnäckig anhängen.

Das Ferridcyankalium bringt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge hervor, die im Allgemeinen unlösliche Ferridcyanmetalle sind, die aber, gleich den entsprechenden Ferrocyanverbindungen, häufig eine gewisse Menge des Fällungsmittels in unlöslicher Doppelverbindung enthalten. Seine Auflösung wird deshalb als Reagens benutzt, namentlich für Eisenoxydulsalze, womit sie einen tief blauen Niederschlag giebt, während sie die Lösung der Eisenoxydsalze blofs dunkler braun färbt.

Ferridcyankobalt, $2\,Cfy\,.\,3\,Co$, wird aus aufgelösten Kobaltsalzen durch Ferridcyankalium als flockiger rothbrauner Niederschag gefällt.

Ferridcyankupfer, $2\,Cfy\,.\,3\,Cu$. Entsteht auf entsprechende Art, und bildet einen schmutzig gelbbraunen Niederschlag, welcher im Sonnenlicht rothbraun wird, indem er in Ferrocyankupfer übergeht. In Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak ist er mit grüner Farbe auflöslich. Er enthält immer eine gewisse Menge Ferridcyankalium.

Ferridcyanmagnesium, $2\,Cfy\,.\,3\,Mg$. Entsteht, wenn in eine Auflösung von Ferrocyanmagnesium Chlorgas geleitet wird, bis sie Eisenoxydsalze nicht mehr fällt. Es bildet nach Bette eine rothbraune, nicht krystallisirbare Masse, die sich in Wasser leicht auflöst und daraus durch Alkohol nicht gefällt wird, und enthält 38,59 Proc. Wasser.

Ferridcyanmangan, 2 Cfy . 3 Mn, wird aus Manganoxydulsalzen als braungrauer flockiger Niederschlag gefällt.

Ferridcyannatrium, 2 Cfy . 3 Na. Es wird aus Ferrocyannatrium durch Behandlung mit Chlor auf gleiche Weise wie das Kaliumsalz dargestellt. Es ist indess auflöslich in Wasser und kann dadurch von Ferrocyannatrium getrennt werden, weshalb es nach Bette, um die Bildung von grünem Cyaneisen zu vermeiden, am besten ist, einen Theil dieses Salzes unzersetzt zu lassen, und die durch Abdampfen concentrirte Lösung mit starkem Alkohol zu mischen, welcher das Ferrocyannatrium gröfstentheils ausfällt. Um den Rest desselben zu entfernen, lässt man die rothe weingeistige Lösung freiwillig verdunsten, löst die Krystalle in wenig Wasser und fällt diese Lösung nochmals mit Alkohol, und wiederholt nöthigenfalls diese Operation, worauf man das Salz aus Wasser krystallisiren lässt. Es bildet nach Bette vierseitige Säulen mit abgestumpften Seitenkanten von schön rubinrother Farbe, die an der Luft zerfliefsen, und auch aus der concentrirten wässerigen Lösung durch Alkohol nicht gefällt werden. Sie enthalten, bei 100° getrocknet, 2 At. Wasser. Nach Kramer bildet das Salz grüne durchsichtige vierseitige Säulen, die an der Luft verwittern, bei 50° schmelzen und in 5,3 Thln. kaltem, in 1,25 Thln. kochendem Wasser löslich sind.

Ferridcyannickel, bildet einen braungelben Niederschlag.

Ferridcyanquecksilber. Ferridcyankalium giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und -Oxyd einen gelben, mit Quecksilberchlorid gar keinen Niederschlag.

Ferridcyansilber, 2 Cfy . 3 Ag. Wird aus salpetersaurem Silberoxyd als pomeranzengelber Niederschlag gefällt, der sich in reinem und kohlensaurem Ammoniak mit gelber Farbe auflöst. Unter Wasser bis etwa 66° erhitzt, wird er grün. Mit einer Auflösung von Cyankalium bildet er Ferridcyankalium und Cyansilber, welches in mehr Cyankalium sich auflöst.

Ferridcyanuran. Eine Auflösung von Uranoxyd in Salzsäure giebt mit Ferridcyankalium einen braunrothen Niederschlag.

Ferridcyanvanadin. Vanadinoxydsalze werden nach Berzelius durch Ferridcyankalium mit grüner Farbe gefällt.

Ferridcyanwismuth. Gelbbrauner Niederschlag.

Ferridcyanzinn. Zinnchlorür giebt mit Ferridcyankalium einen weifsen gallertartigen Niederschlag, Zinnchlorid wird dadurch nicht gefällt.

Ferridcyanzink, 2 Cfy . 3 Zn. Bräunlich pomeranzengelber Niederschlag, der in Ammoniak und Ammoniaksalzen löslich ist.

Schn.

Ferridcyanwasserstoffsäure (J. L.), Wasserstoff-Eisencyanid (Berzelius), rothe Eisenblausäure. Entdeckt von L. Gmelin. Formel: 2 Cfy . 3 H oder $3\,Fe\,Cy + 3\,Fe_2Cy_3$ (vergl. den Art. Ferridcyan, Ferridcyanmetalle).

Diese Säure entsteht durch Zersetzung der Ferridcyanmetalle mit einer Wasserstoff- oder einer wasserhaltigen Sauerstoffsäure. Sie kann nach Berzelius aus dem Ferridcyankalium dargestellt werden, indem man aus der Auflösung desselben das Kalium durch Kieselfluorwasserstoffsäure oder durch eine Auflösung von Weinsäure in Alkohol ausfällt. In beiden Fällen ist es am besten, einen Theil des Kaliumsalzes

unzersetzt zu lassen, und die Flüssigkeit nachher mit Alkohol zu vermischen, wodurch es fast vollständig ausgefällt wird, während die Ferridcyanwasserstoffsäure in der weingeistigen Flüssigkeit gelöst bleibt. Nach L. Gmelin wird sie aus Ferridcyanblei dargestellt, indem man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure möglichst in einem solchen Verhältniss anreibt und in Berührung lässt, dass die filtrirte Flüssigkeit weder durch Barytsalze getrübt, noch durch Schwefelwasserstoff rothbraun gefällt wird. Durch Schwefelwasserstoff kann nach Posselt die Zersetzung des Bleisalzes nicht bewirkt werden, weil die Ferridcyanwasserstoffsäure dadurch unter Abscheidung von Schwefel in Ferrocyanwasserstoffsäure verwandelt wird. Die Auflösung der Ferridcyanwasserstoffsäure lässt man am besten im luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure verdunsten, wobei sie, wenn sie Alkohol enthält, vor dem Zutritt des Lichts geschützt werden muss, weil dasselbe dann unter Entwickelung von Blausäure und Abscheidung eines blauen Niederschlages leicht eine Zersetzung veranlasst. Die Ferridcyanwasserstoffsäure bildet dabei bräunliche oder rothgelbe nadelförmige Krystalle, die sich in Wasser sehr leicht auflösen und damit eine braune oder in verdünntem Zustande gelbe Flüssigkeit bilden. Sie reagirt sauer, und zersetzt kohlensaure Salze, mit der Basis ein Ferridcyanmetall bildend. Ihr Geschmack ist sauer und zugleich herbe und zusammenziehend. Sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie in der Wärme, im letzteren Fall aber rascher, zersetzt sie sich allmälig in Blausäure und ein blassblaues Pulver von krystallinischem Ansehen, welches nicht näher untersucht ist. In Berührung mit schwefliger Säure, Cyankalium oder Zink und Salzsäure wird sie nach Posselt zu Ferrocyanwasserstoffsäure reducirt. Nach ihm zersetzt sie sich beim Kochen ihrer Lösung in entweichende Blausäure und in einen Körper von schön grüner Farbe, der als Niederschlag ausgeschieden wird, und nach der Analyse aus $Fe_2 Cy_3 + 3 HO$ zu bestehen scheint. Er ist in Wasser und Alkohol nicht löslich, und kann beträchtlich erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, aber bei 230° bis 240° verliert er seine grüne Farbe und wird blau, indem ein Theil des Cyans entweicht. *Schn.*

Ferrocyan, Ferrocyanmetalle (Ferrocyanüre, eisenblausaure Salze, *Cyanoferrures*). Durch Vereinigung des Eisencyanürs mit den Cyanverbindungen anderer Metalle entsteht eine Reihe von Körpern, die das eigenthümliche Verhalten zeigen, dass das Eisen durch Alkalien, Schwefelalkalien oder andere Reagentien nicht darin angezeigt oder daraus abgeschieden wird. Dieses Verhalten hat zu der Ansicht geführt, dass das Eisen in diesen Verbindungen nicht als Eisencyanür enthalten, dass es vielmehr mit dem sämmtlichen Kohlenstoff und Stickstoff zu einem eigenthümlichen zusammengesetzten Radical oder Salzbilder vereinigt ist, und dass die sogenannten Eisendoppelcyanüre aus einer Verbindung dieses Salzbilders mit einem Metall bestehen, also einfache Haloidsalze sind. Diese Ansicht wurde zuerst von Gay-Lussac aufgestellt, welcher das zusammengesetzte Radical Cyanoferre nannte; J. L. trat dieser Ansicht bei und nannte das Radical Ferrocyan. Dasselbe besteht aus 1 At. Eisen und den Elementen von 3 Aeq. Cyan, oder aus $Fe C_6 N_3$ und wird durch das Symbol Cfy bezeichnet. Die Verbindungen, welche Berzelius u. A. als Eisen-Doppelcyanüre betrachten, und deren Zusammensetzung nach dieser Ansicht im Allgemeinen durch die Formel $2 M Cy$

+ FeȻy — wenn M das Atomgewicht eines Metalls oder des Wasserstoffs bezeichnet, — ausgedrückt wird, sind hiernach Ferrocyanmetalle und nach der Formel Cfy . 2M zusammengesetzt. Durch wasserhaltige Säuren werden sie im Allgemeinen in der Art zersetzt, dass die 2 At. Metall austreten und durch 2 Aeq. Wasserstoff ersetzt werden. Der dadurch gebildete Körper hat die Eigenschaften einer starken Säure. Durch Sättigen mit Metalloxyden bildet er wieder Ferrocyanmetalle; dasselbe geschieht, wenn man ihn mit kohlensauren Salzen zusammenbringt, die er mit Leichtigkeit zersetzt. Er besitzt keine giftigen Eigenschaften, wie es sonst bei löslichen Cyanverbindungen der Fall ist. Die Existenz eines solchen Körpers dient der Theorie von Gay-Lussac und J. L. wesentlich zur Stütze, nach welcher dieser Körper als die Wasserstoffverbindung des Ferrocyans = Cfy . 2Ħ angesehen und Ferrocyanwasserstoffsäure (s. d. Art) genannt wird, während Berzelius ihn als Wasserstoff-Eisencyanür, 2ĦȻy + FeȻy, betrachtet.

Es ist schwer, sich für die eine oder andere dieser Ansichten bestimmt zu entscheiden. Für die Ansicht von Berzelius scheint der Umstand zu sprechen, dass durch Auflösen von Eisencyanür in einem anderen Cyanmetall, z. B. Cyankalium, unmittelbar ein Ferrocyanmetall gebildet wird, insofern die Vereinigung beider Cyanüre zu einem Doppelcyanür wahrscheinlicher erscheint, als die nach J. L. zu machende Annahme, dass das Eisencyanür dabei dem andern Cyanmetall die Elemente des Cyans entzieht, um damit Ferrocyan zu bilden. Letztere Annahme setzt wenigstens voraus, dass die Bestandtheile des Ferrocyans mit bedeutender Kraft zusammenhängen. Die Ferrocyanwasserstoffsäure und das Ferrocyanammonium zeigen aber ein Verhalten, welches dieser Voraussetzung nicht günstig ist; sie zersetzen sich nämlich sehr leicht in Eisencyanür und in Blausäure oder Cyanammonium. Der Charakter einer Säure, den die Ferrocyanwasserstoffsäure in höherem Grade als die Blausäure besitzt, erklärt sich nach Berzelius auch dadurch, dass man dem Eisencyanür das bestimmte Bestreben beilegt, mit anderen Cyanmetallen Doppelsalze zu bilden, wovon die Folge ist, dass es in seiner Verbindung mit Blausäure das Vereinigungsstreben derselben zu Basen verstärkt. Obgleich diesen Einwendungen ihr Werth nicht abzusprechen ist, so scheint doch andererseits das oben angegebene Verhalten der in Rede stehenden Körper einer Betrachtungsweise, nach welcher man sie einfach als Eisen-Doppelcyanüre ansieht, entschieden nicht günstig, wenigstens steht eine Theorie, die das Eisen in eigenthümlicher Verbindung mit den Elementen des Cyans darin annimmt, damit besser im Einklang. Um dabei das leichte Zerfallen des Ferrocyans in Eisencyanür und Cyan zu erklären, hat Löwig eine von der Liebig'schen etwas abweichende Ansicht aufgestellt. Nach ihm ist nämlich das Ferrocyan nicht eine unmittelbare Verbindung der drei Elemente Eisen, Kohlenstoff und Stickstoff, sondern ein gepaarter Salzbilder, bestehend aus 2 Aeq. Cyan und 1 At. Eisencyanür, welches als Paarling damit verbunden ist, so dass man seine Zusammensetzung durch die Formel (FeȻy) 2Ȼy ausdrücken könnte. Dieser gepaarte Salzbilder hat dann die Eigenschaft, in Berührung mit Körpern, welche mit Cyan flüchtige Verbindungen bilden können, leicht in seine Bestandtheile zu zerfallen.

Noch eine Ansicht über die Constitution der Ferrocyanverbindungen hat Graham aufgestellt. Er nimmt in diesen Verbindungen ein besonderes Radical an, welches mit dem Cyan polymer ist und aus 3 Aeq.

desselben oder aus C_6N_3 besteht. Dieses Radical erhielt den Namen Prussian. Es soll mit 3 Aeq. Wasserstoff eine Säure bilden, die aber nicht bekannt ist, ebenso wie die entsprechenden Verbindungen des Prussians mit 3 At. Metall. Die Ferrocyanmetalle sind nach dieser Ansicht Prussianmetalle, in denen immer 1 At. des Metalls Eisen ist. Diese Ansicht, welche dem Eisen in diesen Verbindungen dieselbe Rolle zuweist, wie dem anderen Metall, scheint durchaus nicht dazu beizutragen, das Verhalten derselben zu erklären, und nur der Vollständigkeit wegen, und weil sie zu besonderen Benennungen Anlass gegeben hat, schien es nöthig, sie hier anzuführen.

Indem auf die theoretische Betrachtung der Constitution dieser Verbindungen weiterhin kein besonderer Werth gelegt wird, sollen dieselben hier als Ferrocyanverbindungen angesehen und in diesem Art. sämmtlich beschrieben werden. Die meisten sind, wie bereits angeführt, nach der Formel Cfy . 2 M zusammengesetzt. Diejenigen Metalle, die mehrere basische Oxyde haben, bilden indess im Allgemeinen auch mit dem Ferrocyan ebenso viele Verbindungen, in der Art, dass z. B. dem Kupferoxydul Cu_2O die Ferrocyanverbindung Cfy . 4 Cu, dem Kali KO die Verbindung Cfy . 2 K, dem Eisenoxyd Fe_2O_3 ein Körper 3 Cfy . 4 Fe, und dem Zinnoxyd SnO_2 ein solcher von der Zusammensetzung 2 Cfy . 2 Sn oder Cfy . Sn entspricht. Nach der Ansicht von Berzelius wird die Zusammensetzung dieser Verbindungen durch die Formeln und Benennungen: $2\,Cu_2Cy + FeCy$ = Kupfercyanür-Eisencyanür, $2\,KCy + FeCy$ = Kaliumeisencyanür oder Cyaneisenkalium, $2\,Fe_2Cy_3 + 3\,FeCy$ = Eisencyanür-Cyanid und $SnCy_3 + FeCy$ = Zinncyanid-Eisencyanür, ausgedrückt[1]), und sie haben hiernach in ihrer Zusammensetzung das mit einander gemein, dass das Eisencyanür immer halb so viel Cyan enthält, als das mit ihm verbundene Cyanmetall. Die Mehrzahl dieser Verbindungen enthält aufserdem noch chemisch gebundenes Wasser. Mit den Alkali- und Erdmetallen bildet das Ferrocyan Verbindungen, die meist in Wasser löslich und krystallisirbar sind. Sie besitzen einen salzig bittern Geschmack und zeigen nicht die giftigen Wirkungen der löslichen Cyanmetalle. In Verbindung mit Wasser besitzen sie eine gelbe Farbe, im entwässerten Zustande sind sie farblos. Durch Salzsäure werden sie in ein Chlormetall und in Ferrocyanwasserstoffsäure zerlegt, die durch Erwärmen in Blausäure und Eisencyanür zersetzt wird. Die stärkeren Sauerstoffsäuren bewirken im Allgemeinen eine entsprechende Zersetzung (vergl. jedoch Ferrocyankalium). Die einfachste Art ihrer Entstehung ist die Auflösung von Eisencyanür in der Cyanverbindung des betreffenden Metalls, z. B. in Cyankalium. Nimmt man statt dessen das lösliche Oxyd, z. B. Kali, so wird das Eisencyanür ebenfalls aufgelöst, indem 3 At. desselben sich mit 2 At. Kali zu Ferrocyankalium und 2 At. Eisenoxydulhydrat umsetzen. Das Ferrocyankalium, welches hier speciell als Beispiel dienen mag, entsteht aufserdem noch, wenn aufgelöstes Cyankalium mit metallischem Eisen, mit Eisenoxydul oder mit einem Eisenoxydulsalz oder mit Schwefeleisen in Berührung gebracht wird. In allen diesen Fällen entsteht aus 3 At. Cyankalium und 1 At. Eisen 1 At. Ferrocyan-

---

[1]) Da die Formeln und Benennungen, welche diesen Körpern nach der Berzelius'schen Ansicht zukommen, sich hieraus allgemein ergeben, so sind dieselben bei den einzelnen im Folgenden beschriebenen Verbindungen nicht mehr, oder nur in einzelnen Fällen, besonders angegeben.

kalium unter Abscheidung von 1 At. Kalium. Bei Anwendung von metallischem Eisen verwandelt sich das abgeschiedene Kalium durch den Sauerstoff der Luft, oder, bei Abschluss der Luft, durch den Sauerstoff des Wassers unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in Kali, im zweiten und dritten Fall geschieht dasselbe durch den Sauerstoff des Eisenoxyduls, und wenn dasselbe mit einer Säure vereinigt war, so tritt das Kali mit derselben in Verbindung; bei Anwendung von Schwefeleisen wird das Kalium als Schwefelkalium abgeschieden. Die Ferrocyanverbindungen der Schwermetalle sind unlöslich in Wasser, theils farblos, theils durch lebhafte Farben ausgezeichnet, und werden als Niederschläge ausgeschieden, wenn eine Auflösung von Ferrocyankalium oder einem anderen löslichen Ferrocyanmetall mit einem aufgelösten Salze des betreffenden Metalls gemischt wird; 1 At. Ferrocyankalium bildet hierbei mit z. B. 2 (MO, SO_3) 1 At. Cfy . 2 M und 2 At. schwefelsaures Kali, wonach auch für Metallsalze von anderer Zusammensetzung die Art der Zerlegung sich leicht ergiebt. Die meisten so gebildeten Niederschläge sind indess Doppelverbindungen aus dem unlöslichen Ferrocyanmetall und Ferrocyankalium, welches durch Behandlung mit Wasser nicht völlig daraus abgeschieden werden kann. Die reinen Verbindungen können durch Fällung der Metallsalze mit Ferrocyanwasserstoffsäure dargestellt werden. Die Ferrocyan-Schwermetalle werden durch Kali in Ferrocyankalium und Metalloxyd zerlegt; durch die übrigen Alkalien und alkalischen Erden erleiden sie eine entsprechende Zersetzung. Durch Säuren werden sie auf oben angegebene Art zersetzt, jedoch zum Theil nur schwer und unvollständig. Diejenigen, deren Metalle durch Schwefelwasserstoff aus ihren Lösungen gefällt werden, zersetzen sich mit demselben in Ferrocyanwasserstoffsäure und Schwefelmetall. In der Glühhitze werden alle Ferrocyanmetalle zersetzt und sie zeigen dabei das Verhalten von Doppelcyanüren, so dass man, wenn man sie nicht als solche ansieht, doch annehmen muss, dass ihrer vollständigen Zerstörung die Umsetzung ihrer Bestandtheile zu einer Verbindung von Eisencyanür mit einem Cyanmetall vorausgeht. Das Eisencyanür zersetzt sich dann durch stärkeres Erhitzen in Kohlenstoffeisen (FeC_2) und in entweichendes Stickstoffgas. Das andere Cyanmetall bleibt entweder unzersetzt, oder verwandelt sich durch Luftzutritt zum Theil in cyansaures Salz, wie Cyankalium; oder es zersetzt sich in Stickstoffgas und Kohlenstoffmetall, wie Cyanblei; oder es zerfällt in Cyangas und Metall, wie Cyansilber. Oft entstehen hierbei auch sogenannte Paracyanverbindungen. Enthält das Ferrocyanmetall Wasser, welches nicht in geringer Hitze vollständig ausgetrieben werden kann, so entwickelt es auch noch Kohlensäure, Blausäure und Ammoniak. Durch oxydirende Substanzen oder solche, deren Wirkung einer Oxydation gleichkommt, z. B. Chlor, werden die Ferrocyanmetalle im Allgemeinen leicht in Ferridcyanmetalle (s. d.) umgewandelt, indem ihnen $\frac{1}{4}$ des Metalls entzogen und dadurch aus 2 At. Ferrocyanmetall 1 At. Ferridcyanmetall (2 Cfy . 3 M) gebildet wird.

Die Ferrocyanmetalle bilden mit einander und mit anderen Salzen mancherlei Doppelverbindungen. Mehrere von ihnen bilden eigenthümliche Verbindungen mit Ammoniak in verschiedenen Verhältnissen. Die meisten vereinigen sich ohne Zersetzung mit concentrirter Schwefelsäure und bilden damit nach Berzelius salzartige Verbindungen. In Pulverform mit Vitriolöl zusammengebracht, bilden sie mit demselben unter Wärme-Entwickelung und Verlust ihrer Farbe eine kleisterähnliche

Masse, die in vielen Fällen in einem Ueberschuss der Säure sich auflöst, in anderen Fällen darin unlöslich ist und bis über 100° erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Aus der Auflösung in Vitriolöl scheidet sich die Verbindung, indem die Flüssigkeit aus der Luft Wasser anzieht, oft in krystallinischer Form aus. Durch Zusatz einer gröfseren Menge Wasser wird sie in Schwefelsäure und unverändertes Ferrocyanmetall, oder in schwefelsaures Salz und Ferrocyanwasserstoffsäure zersetzt.

An den angegebenen Eigenschaften sind die Ferrocyanverbindungen im Allgemeinen leicht zu erkennen. Die in Wasser löslichen geben überdies mit Eisenoxydsalzen einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau, und werden durch Kupferoxydsalze mit braunrother Farbe gefällt.

Ferrocyanaluminium — ist wenig untersucht. Durch Sättigen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Thonerdehydrat entsteht nach Berzelius eine lösliche Verbindung, die beim Abdampfen sich gröfstentheils zersetzt. Eine Auflösung von Ferrocyankalium wird durch Alaunlösung in der Kälte nicht gefällt, giebt aber beim Erhitzen damit einen Niederschlag, welcher nach v. Ittner aus Thonerdehydrat und Eisencyanür besteht, indem Blausäure frei wird.

Ferrocyanammonium, Ammonium-Eisencyanür, flüchtiges Blutlaugensalz, $Cfy . 2\,NH_4 + 3\,aq$. Man erhält dieses Salz durch Neutralisiren der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Ammoniak, oder indem man Ferrocyanblei mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak in gelinder Wärme digerirt und die Flüssigkeit von dem gebildeten kohlensauren Bleioxyd abfiltrirt. Es kann nach Berzelius auch aus Berlinerblau durch Digestion mit kaustischem Ammoniak dargestellt werden, wobei dasselbe jedoch nicht vollständig zersetzt wird, sondern eine graubraune Masse zurücklässt, welche durch Behandlung mit Säure wieder blau wird. Neben gelbem Ferrocyanammonium entsteht in diesem Fall oft dasselbe Salz von grüner Farbe, welches dann aus der Lösung in grünen Nadeln anschiefst, und zuweilen kann die Flüssigkeit gar nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Um das Salz in fester Form zu erhalten, wird es entweder durch Weingeist, in welchem es nur wenig löslich ist, aus seiner wässerigen Lösung niedergeschlagen, oder man lässt dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, wobei das Salz in glänzenden strohgelben Krystallen anschiefst, die Quadratoctaëder sind und mit den Blutlaugensalz-Krystallen übereinstimmen. Beim Abdampfen in der Wärme entweicht Cyanammonium, unter Abscheidung von Eisencyanür, welches durch Einwirkung der Luft eine blaue oder grünliche Farbe annimmt. Der Luft ausgesetzt, erleidet das Salz nach und nach auch bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Zersetzung. Bei Abschluss der Luft ist es weniger leicht zersetzbar, wird jedoch in nicht sehr starker Hitze vollständig in Cyanammonium und graugelbes Eisencyanür zerlegt. — Ferrocyanammonium-Chlorammonium, $Cfy . 2\,NH_4 + NH_4Cl + 3\,aq$. (Bunsen). Dieses Doppelsalz wird erhalten, indem man 1 Thl. Ferrocyankalium und 1 Thl. Salmiak zusammen in 6 Thln. Wasser auflöst, die Auflösung einige Zeit sieden lässt und dann siedend heifs filtrirt, worauf das Salz bei langsamem Erkalten in grofsen und glänzenden Krystallen von rhomboëdrischer Form anschiefst. Es krystallisirt nur aus einer Flüssigkeit, die viel Chlorammonium aufgelöst enthält. Im trockenen Zustande erleidet es an der Luft keine Veränderung, in Auflösung dagegen wird es auf dieselbe Weise wie das Ferrocyanammonium zersetzt. Mit Bromammonium bildet das Ferrocyanammonium

nach Bunsen und Himly ein Doppelsalz von ganz entsprechender Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften.

Ferrocyanantimon und Ferrocyanarsenik sind nicht näher bekannt. In Salzsäure gelöste arsenige Säure giebt mit Ferrocyankalium einen weifsen Niederschlag.

Ferrocyanbaryum, Cfy . 2 Ba + 6 aq. Es wird dargestellt entweder durch Sättigen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Barytwasser oder kohlensaurem Baryt, oder indem man Berlinerblau durch Digestion mit Baryterdehydrat zersetzt, in welchem Fall die Flüssigkeit siedend heifs filtrirt und der Rückstand noch mit Wasser ausgekocht werden muss, um die ganze Menge des schwer löslichen Baryumsalzes zu gewinnen. Es krystallisirt beim Erkalten seiner Lösung in kleinen rectangulären Säulen von gelber Farbe. Von siedendem Wasser erfordert es sein 100- oder 116faches, von kaltem sein 1800- oder 1920-faches Gewicht zur Lösung. In einer Temperatur von 40° verwittern die Krystalle und werden weifs, indem das Salz $5\frac{1}{2}$ At. oder 2 At. desselben 11 At. Wasser verlieren, und eine Verbindung von 2 At. Salz mit 1 At. Wasser zurückbleibt, welches letztere erst frei wird bei einer Temperatur, bei welcher das Salz selbst sich zu zersetzen beginnt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nach Berzelius aufgelöst, jedoch schwieriger als Blutlaugensalz. Aus der Lösung scheiden sich in dem Maafse, als sie aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, Krystalle aus, die bei Behandlung mit Wasser in schwefelsauren Baryt, Schwefelsäure und Eisenblausäure zerfallen. Bereitet man das Salz aus Berlinerblau durch Digeriren mit Barythydrat, so entsteht neben dem gelben auch ein, wie es scheint, isomeres Salz von grüner Farbe, welches in der Mutterlauge bleibt und daraus durch Weingeist nicht gefällt wird. Mit Eisenoxydsalzen bildet es Berlinerblau. — Ferrocyanbaryum-Ferrocyankalium, Cfy . 2 Ba + Cfy . 2 K + 6 aq. (Mosander, Duflos). Entsteht, wenn eine Auflösung von Ferrocyankalium mit aufgelöstem Chlorbaryum vermischt wird, so dass ersteres im Ueberschuss vorhanden ist. Waren die Auflösungen concentrirt und warm, so scheidet es sich beim Erkalten in gelben glänzenden Krystallen ab, welche 36,38 bis 38 Thle. Wasser von 14° und 9,5 bis 11,85 Thle. kochendes Wasser zur Lösung erfordern.

Ferrocyanberyllium kann dargestellt werden durch Digeriren von Ferrocyanblei mit aufgelöster schwefelsaurer Beryllerde. Es löst sich dabei in Wasser auf und trocknet beim Abdampfen zu einer durchsichtigen firnissähnlichen Masse ein, die sich in Wasser leicht wieder auflöst (Berzelius).

Ferrocyanblei, Cfy . 2 Pb. Man erhält es, indem man eine Auflösung von Ferrocyankalium mit einem aufgelösten Bleisalz vermischt. Es bildet dann einen weifsen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, und nach dem Trocknen ein gelblichweifses Pulver. Es enthält kein Wasser und bildet mit Ferrocyankalium kein Doppelsalz, selbst wenn bei der Darstellung dieses im Ueberschuss angewandt wird. Enthält dagegen das zur Fällung angewandte Blutlaugensalz Ferrocyanmagnesium, so fällt dieses in Verbindung mit Ferrocyanblei nieder (Berzelius). Nach anderen Angaben enthält das gefällte Ferrocyanblei 3 At. Wasser, und stets eine gewisse Menge Blutlaugensalz. Bei abgehaltener Luft geglüht, entwickelt es Stickstoffgas, und lässt ein Gemisch von Doppelt-Kohlenstoffeisen und Doppelt-Kohlenstoffblei zurück,

welches bei Luftzutritt wie Zunder verbrennt und oft auch während des Erhitzens bei Luftabschluss ein lebhaftes Erglimmen zeigt, welches dann von plötzlicher Stickstoffentwickelung begleitet wird. Das nicht zuvor entwässerte Salz entwickelt auch Kohlensäure und Cyanammonium. Nach dem Verbrennen bleibt nach Berzelius eine chemische Verbindung von 4 At. Bleioxyd und 1 At. Eisenoxyd zurück, die leicht schmelzbar ist und stark alkalisch reagirt, ohne Alkali zu enthalten. Durch Schwefelwasserstoff wird das Salz in Schwefelblei und Ferrocyanwasserstoffsäure zersetzt. Von Schwefelsäure wird es in geringem Maafse gelöst, und durch Wasser wieder gefällt. Es ist auch in Chlorammonium und bernsteinsaurem Ammoniak löslich.

Ferrocyancalcium, Cfy . 2 Ca + 12 aq. Wird erhalten, indem Ferrocyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kalk gesättigt oder Berlinerblau mit Kalkhydrat und Wasser gekocht wird. Letzteres wird dabei nicht vollständig zersetzt, sondern in eine gelbbraune Masse verwandelt, die bei Behandlung mit Säure wieder blau wird. Das Ferrocyancalcium krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in geschoben vierseitigen Prismen mit zugespitzten Enden, von blasscitronengelber Farbe, die in Wasser leicht auflöslich, in Weingeist unlöslich sind. Sie verwittern in der Wärme und verlieren bei 40⁰ 39,61 Proc. oder 11½ At. Wasser, indem eine Verbindung von 2 At. Salz mit 1 At. Wasser zurückbleibt. — Ferrocyancalcium-Ferrocyankalium, Cfy . 2 Ca + Cfy . 2 K oder Cfy . $\left\{ \begin{matrix} K \\ Ca \end{matrix} \right.$. Entsteht als weifser Niederschlag, wenn ein neutrales Kalkerdesalz in concentrirter Auflösung mit aufgelöstem Blutlaugensalz im Ueberschuss vermischt wird. Nach dem Trocknen bildet es ein weifses krystallinisches Pulver, welches kein chemisch gebundenes Wasser enthält. Es erfordert bei 15⁰ 795 Thle., bei 100⁰ 144,7 Thle. Wasser zur Lösung, und bildet damit eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten nichts absetzt. Nach einiger Zeit nimmt die Auflösung eine grünliche Farbe an, und giebt dann mit oxalsaurem Kali einen Niederschlag, was früher nicht geschah. Durch langes Waschen mit Wasser wird das Salz zersetzt, indem es sich durch gebildetes Eisenoxyd röthlich färbt und zugleich Ferridcyanverbindungen entstehen. In verdünnter Salzsäure ist es löslich; durch concentrirte Säure wird es aus dieser Lösung wieder gefällt. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. löst das Salz ohne Gasentwickelung auf und bildet damit eine dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Verdünnen eine schön rothbraune Farbe annimmt, und mit Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag giebt. Wird das trockene Salz mit einem glühenden Körper berührt, so verglimmt es wie Zunder und verwandelt sich dabei nach Campbell in ein Gemenge von Eisenoxyd mit cyansaurem Kali und cyansaurem Kalk, aus welchem durch Alkohol das neugebildete Salz aufgelöst wird. Die weingeistige Lösung nimmt im Sonnenlicht eine lebhaft rothe Farbe an, und giebt dann beim Verdunsten, wenn dabei die Temperatur 45⁰ nicht überstieg, ein rothes Salz. Durch Erwärmen der Lösung bis über 50⁰ verschwindet die Farbe, kommt aber im Sonnenlicht wieder zum Vorschein. Die Röthung erfolgt nur, wenn die Lösung alkalisch ist und noch unzersetztes Blutlaugensalz enthält, und scheint nicht durch die cyansauren Salze bedingt zu seyn.

Ferrocyancerium. Aufgelöste Ceroxydulsalze geben mit Ferrocyankalium einen weifsen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Ferrocyanchrom. a) Chromferrocyanür, Cfy . 2 Cr (?) entsteht nach Peligot als gelber Niederschlag, wenn eine Auflösung von Chromchlorür mit aufgelöstem Ferrocyankalium vermischt wird. b) Chromferrocyanid, 3 Cfy . 4 Cr (?). Vermischt man die Auflösung eines Chromoxydsalzes mit Ferrocyankalium, so verändert sich oft die Farbe, es entsteht indess kein Niederschlag. Wird dagegen eine Lösung von schwefelsaurem Chromoxydkali mit Ferrocyankalium und Salmiak vermischt, und die Flüssigkeit abgedampft, so bildet sich, indem Cyanammonium entweicht, eine dunkelgrüne gallertähnliche Masse, welche nach dem Anrühren mit Wasser und Filtriren eine aufgequollene, schön grüne Masse zurücklässt, die Chromferrocyanid zu enthalten scheint. Nach dem Trocknen ist es fast schwarz, von glasigem Bruch, giebt aber beim Zerreiben ein grünes Pulver. In Säuren ist es mit grüner Farbe löslich und durch Aether wird aus dieser Lösung Ferrocyanwasserstoffsäure abgeschieden. Wird eine Auflösung von Chromchlorid ($Cr_2 Cl_3$) mit aufgelöstem Ferrocyankalium in solcher Menge gemischt, dass es zur Zersetzung des Chlorids nicht hinreicht, und der Flüssigkeit dann Alkohol zugesetzt, so entsteht ein dunkelgelber, halb krystallinischer Niederschlag, welcher ein Doppelsalz aus Ferrocyankalium und Ferrocyanchrom ist. Nach dem Auswaschen mit Alkohol ist er hellgelb. Von Wasser wird es in geringer Menge unverändert aufgelöst, der gröfste Theil aber wird dadurch zersetzt, indem sich Ferrocyankalium auflöst, und ein gelbes Pulver ungelöst bleibt, welches auch noch Ferrocyankalium enthält. Durch Behandlung mit Kali werden diese Verbindungen, die bis jetzt nicht analysirt sind, unter Bildung von Chromoxyd und Ferrocyankalium zersetzt (Berzelius).

Ferrocyaneisen. a) Eisenferrocyanür, Cfy . 2Fe. Als solches kann, seiner Zusammensetzung nach, das Eisencyanür betrachtet werden, dessen Verhalten mit einer solchen Betrachtungsweise auch insofern übereinstimmt, als es sich mit Kali in Ferrocyankalium und Eisenoxydul zersetzt. Das Eisencyanür oder -Ferrocyanür bildet ein weifses oder gelblichweifses, in Wasser unlösliches Pulver, welches nur von concentrirter Salzsäure in geringem Maafse unter Blausäure-Entwickelung zersetzt wird, und wird in dieser Form erhalten aus Ferrocyanwasserstoffsäure durch Zersetzung in der Wärme bei Abschluss der Luft. Aus Ferrocyanammonium auf gleiche Weise dargestellt, hat es eine graugelbe Farbe. Durch Vermischen eines aufgelösten Eisenoxydulsalzes mit Cyankalium entsteht dagegen ein rothgelber Niederschlag, der in Säuren zum Theil löslich ist. Es entsteht auch nach Robiquet, wenn frisch gefälltes Berlinerblau (= 3 Cfy . 4 Fe oder $2 Fe_2 Cy_3 + 3 Fe Cy$) mit Wasser angerührt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das Gemisch in einem verschlossenen Gefäfse stehen gelassen wird, wobei die blaue Farbe allmälig in Weifs übergeht. 3 At. Berlinerblau zersetzen sich dabei mit 6 At. Schwefelwasserstoff, indem $^2/_9$ des Ferrocyans zerstört wird, in 6 Aeq. Blausäure und in ein Gemisch von 7 At. Eisenferrocyanür und 6 At. Schwefel. Dabei entsteht indess zugleich auch Ferrocyanwasserstoffsäure. Auch durch Digeriren mit Wasser und metallischem Eisen, sowie durch Einwirkung des Sonnenlichts geht das Berlinerblau in diese Verbindung über. An der Luft färbt sich das Eisenferrocyanür blau, wahrscheinlich, indem 3 At. desselben (= 3 Cfy + 6 Fe) 3 At. Sauerstoff aufnehmen und dadurch in ein Gemenge oder eine Verbindung (?) von 1 At.

Berlinerblau und 1 At. Eisenoxyd übergehen. Beim Erhitzen entwickelt es Stickstoffgas, und lässt Kohlenstoffeisen zurück, welches in einer gewissen Periode der Erhitzung ein Erglimmen zeigt, und an der Luft wie Zunder zu Eisenoxyd verbrennt — Verbindungen von Eisenferrocyanür und Ferrocyankalium. Ferrocyaneisenkalium, $Cfy \,.\, 2Fe + Cfy \,.\, 2K = Cfy \,.\, \left\{ \begin{matrix} Fe \\ K \end{matrix} \right. = 2\,Fe\,Cy + K\,Cy$. Diese Verbindung entsteht nach Everitt, Mitscherlich und Williamson, wenn man, wie es zur Darstellung der Blausäure geschieht, Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Sie bildet dabei einen weifsen Niederschlag, und nach dem Auswaschen und Trocknen bei möglichstem Abschluss der Luft ein weifses oder hellblaues Pulver. Durch Auswaschen lässt sich, so lange keine Oxydation stattfindet, das Ferrocyankalium nicht daraus entfernen; hat aber die Luft dabei Zutritt, so wird der Niederschlag blau, und tritt an das Wasser Ferrocyankalium ab. Es scheint also, dass dabei die Verbindung beider Salze aufgehoben wird, indem das Eisenferrocyanür durch Sauerstoffaufnahme in ein Gemenge oder eine Verbindung von Berlinerblau und Eisenoxyd übergeht. Der so entstehende blaue Körper scheint indess nicht in Wasser löslich zu seyn, wie das unten angeführte basische Berlinerblau. Durch Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure entsteht aus dem weifsen Doppelsalz nach Wiliamson ein anderer blauer Körper, das S. 59 angeführte Ferridcyaneisenkalium $= 2\,Cfy \,.\, \left\{ \begin{matrix} 2Fe \\ K \end{matrix} \right.$, indem dabei 2 Atomen des Doppelsalzes ($= 2\,Cfy + \left\{ \begin{matrix} 2\,Fe \\ 2\,K \end{matrix} \right.$) 1 At. Kalium entzogen wird. — Nach Wackenroder soll der aus Blutlaugensalz durch Destillation mit Schwefelsäure gebildete Niederschag auch noch schwefelsaures Kali in chemischer Verbindung enthalten[1]). — Vermischt man die ganz oxydfreie Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit Ferrocyankalium, so entsteht ein weifser Niederschlag, welcher ebenfalls eine Verbindung von Eisenferrocyanür mit Ferrocyankalium ist. Durch den geringsten Luftzutritt wird er blau, bei seiner Darstellung müssen daher die Auflösung und das zum Auswaschen bestimmte Wasser zuvor ausgekocht oder am besten mit etwas schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff vermischt werden, wodurch er vollkommen weifs ausfällt. Seine Zusammensetzung ist noch nicht sicher bekannt, und nach Versuchen von Robiquet auch veränderlich, je nachdem bei seiner Darstellung das eine oder andere der Salze im Ueberschuss genommen wurde. Nach älteren Versuchen soll er die Elemente von 1 At. Cyankalium und 5 At. Eisencyanür enthalten, was einer Verbindung von 3 At. Eisenferrocyanür und 1 At. Ferrocyankalium entsprechen würde. Es ist indess wahrscheinlich, dass er im reinen Zustande mit dem vorstehend angeführten Ferrocyaneisenkalium gleiche Zusammensetzung besitzt, was aber noch durch Versuche zu entscheiden ist. Durch alle oxydirende Agentien wird er blau, und der so entstandene blaue Körper bildet den Hauptbestandtheil des im Handel vorkommenden Berlinerblau, indem dasselbe gewöhnlich durch Fällung einer Eisenvitriollösung und darauf folgende Oxydation des Niederschlages dargestellt wird. Bei dieser Oxydation

[1]) Arch. d. Pharm. Neue Folge. Bd. XXIX, S. 47.

tritt Ferrocyankalium aus der Verbindung aus und wird vom Waschwasser gelöst, welches dabei keine alkalische Reaction annimmt; nach vollendeter Oxydation soll der gebildete blaue Körper kaliumfrei seyn. Letzterer scheint auch hier dadurch zu entstehen, dass das Eisenferrocyanür durch Aufnahme von Sauerstoff in Eisenferrocyanid und Eisenoxyd übergeht. Ob diese beiden Körper eine chemische Verbindung bilden, oder ob das Eisenoxyd aus dem blauen Körper durch verdünnte Säuren vollständig ausgezogen werden kann, scheint nicht untersucht zu seyn. Ersteres nimmt man im Allgemeinen an bei derjenigen Modification des blauen Körpers, die den Namen basisches Berlinerblau führt, und unter diesen Namen schon Bd. I. S. 755 beschrieben wurde, die nämlich die Eigenschaft besitzt, in reinem Wasser sich mit blauer Farbe aufzulösen, aus welcher Lösung sie dann durch Salzsäure und verschiedene Salze, aber nicht durch Weingeist, wieder abgeschieden werden kann. Diese Eigenschaft besitzt die blaue Materie nach Robiquet nur dann, wenn der weiße Niederschlag, aus welchem sie entstand, mit Anwendung von überschüssigem Ferrocyankalium dargestellt wurde, bei überschüssig angewandtem Eisenoxydulsalz ist er dagegen ganz unlöslich in Wasser. Die Löslichkeit des basischen Berlinerblau scheint hiernach durch einen Gehalt an Ferrocyankalium bedingt zu seyn, wie es auch bei anderen ähnlichen löslichen Verbindungen (s. S. 78) der Fall ist. Diese Körper bedürfen einer wiederholten gründlichen Untersuchung.

b) Eisenferrocyanid, Ferrocyanideisen, $3\,Cfy\,.\,4\,Fe$, Eisencyanür-Cyanid, $3\,FeCy + 2\,Fe_2Cy_3$ nach Berzelius. Dieser durch seine tief blaue Farbe ausgezeichnete Körper bildet den Hauptbestandtheil des Berliner- und Pariserblau, welche Bd. I. S. 753 bereits abgehandelt sind. Er entsteht, wenn ein aufgelöstes Eisenoxydsalz mit einer Auflösung von Ferrocyankalium vermischt wird; 3 At. des letzteren ($= 3\,Cfy + 6\,K$) zersetzen sich dabei mit 2 At. des Eisensalzes, z. B. schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenchlorid, in 1 At. Eisenferrocyanid und 6 At. schwefelsaures Kali oder Chlorkalium. Bei der Fällung des Eisenferrocyanids durch Ferrocyankalium findet indess der Umstand Statt, dass dabei immer ein Antheil des letzteren mit dem Eisenferrocyanid sich verbindet, und damit eine unlösliche Verbindung bildet, aus welcher es durch Waschen mit Wasser nicht leicht entfernt werden kann. Ganz reines Eisenferrocyanid lässt sich daher auf diesem Wege nur schwierig oder gar nicht darstellen, kann indess erhalten werden durch Fällung eines Eisenoxydsalzes mit reiner Ferrocyanwasserstoffsäure, oder nach Berzelius, indem man das im Handel vorkommende Berlinerblau in concentrirter Schwefelsäure auflöst und die Lösung in Wasser tropft, wodurch das Eisenferrocyanid wieder ausgeschieden wird, während Thonerde und andere Beimengungen in der sauren Flüssigkeit gelöst bleiben. Aus dem im Berlinerblau enthaltenen Ferrocyankalium entsteht dabei durch Einwirkung der Säure das oben (S. 74) beschriebene Ferrocyaneisenkalium, welches das Product wiederum verunreinigt. Beim Auswaschen geht dasselbe indess durch Einwirkung der Luft in Eisenferrocyanid und Eisenoxyd über, und letzteres lässt sich dann nach Berzelius durch Behandlung mit Salzsäure und Auswaschen entfernen. Das Eisenferrocyanid entsteht übrigens auch, wenn eine Auflösung von Eisenoxyd-Oxydul mit Cyankalium vermischt, oder wenn dasselbe im frisch ge-

fällten Zustande mit Blausäure zusammengebracht wird. Es bildet überdies, wie im Vorhergehenden angeführt wurde, den Hauptbestandtheil der blaugefärbten Körper, welche aus dem Eisenferrocyanür oder dessen Verbindung mit Ferrocyankalium durch oxydirende Einflüsse gebildet werden (vergl. auch Ferridcyaneisen).

Das Eisenferrocyanid bildet im frisch gefällten Zustande einen prächtig blauen, sehr voluminösen Niederschlag, welcher sich nur langsam und schwierig auswaschen lässt. Beim Trocknen schrumpft es sehr zusammen und haftet fest am Filter, so dass es am besten ist, es im feuchten Zustande in eine Porzellanschale zu bringen, um es darin vollständig auszutrocknen. Im trockenen Zustande bildet es ziemlich feste und harte Stücke von fast schwarzer Farbe, die beim Reiben mit dem Nagel eine kupferrothe Farbe und metallischen Glanz annehmen, und zerrieben ein dunkelblaues Pulver geben. Es ist ein sehr hygroskopischer Körper, und enthält, im Vacuum oder an der Luft bei 30° bis 40° getrocknet, nach Berzelius noch 23 bis 24, nach Williamson 27 bis 28 Proc. Wasser, welches erst bei einer Temperatur, bei welcher das Salz selbst sich zu zersetzen beginnt, vollständig ausgetrieben wird, und wovon ein Theil ohne Zweifel chemisch gebunden ist. Nach dem Trocknen bei 135° enthält es nach Berzelius noch so viel Wasser, dass dasselbe einem Gehalt von ungefähr 12 At. entspricht; nach Rammelsberg enthält es nach dem vollständigen Trocknen im Vacuum neben Schwefelsäure 9 At. Wasser. Mit dem Wasser entweicht nach Williamson schon in sehr gelinder Wärme Blausäure, indem zugleich Eisenoxyd entsteht. Bei einer über 200° liegenden Temperatur wird es vollständig zersetzt, indem Wasser, kohlensaures Ammoniak, Cyanammonium, Kohlensäure- und Kohlenoxydgas entweichen, und Eisensesquicarburet (Fe_2C_3) zurückbleibt, welches in der Retorte bei einer noch nicht bis zum Glühen gehenden Hitze ein lebhaftes Erglimmen zeigt, und, im warmen Zustande an die Luft gebracht, wie Zunder verbrennt. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es, und lässt Eisenoxyd, oder, wenn es Ferrocyankalium enthielt, ein Gemenge von Eisenoxyd und cyansaurem Kali als Rückstand. Von Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren wird es nicht aufgelöst, dagegen von Oxalsäure und weinsaurem Ammoniak. Durch sehr anhaltende Behandlung mit lufthaltigem Wasser wird es aber nach Berzelius in geringem Maafse zersetzt, unter Bildung von Eisenoxyd und Paracyan, welches letztere die Ränder des Filters braun färbt, und wodurch die blaue Farbe in eine violette übergeht. Beim Zusammenreiben mit concentrirter Schwefelsäure verliert es seine blaue Farbe, und bildet damit eine weifse kleisterähnliche Masse, die von einer gröfseren Menge der Säure vollständig aufgelöst wird, ohne dass Blausäure frei wird, und die eine Verbindung von Eisenferrocyanid mit Schwefelsäure ist. Durch Vermischen mit Wasser wird das Eisenferrocyanid aus dieser Verbindung unverändert wieder abgeschieden. Durch Behandlung mit kalter concentrirter Salzsäure wird es zersetzt, indem Eisenchlorid entsteht, und ein weifser Körper ungelöst bleibt, welcher Ferrocyanwasserstoffsäure zu seyn scheint, die in der concentrirten Säure nicht löslich ist. Beim Erhitzen mit Salzsäure entwickelt es zugleich etwas Blausäure. Durch Salpetersäure wird das Eisenferrocyanid unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas vollständig zersetzt. Wird es in Wasser suspendirt, und in die Mischung Chlorgas geleitet, so verwandelt es

sich, indem zugleich Eisenchlorid entsteht, in ein schön dunkelgrünes Pulver, welches an der Luft wieder blau wird, und nicht näher untersucht ist. Durch Behandeln mit Chlorkalklösung wird es zersetzt und zu einer braunrothen neutralen Flüssigkeit aufgelöst, die Eisenoxydulsalze blau fällt, also Ferridcyankalium (von dem Kaliumgehalt des Ferrocyanids herrührend) zu enthalten scheint. Digerirt man es mit Quecksilberoxyd und Wasser, so entsteht Cyanquecksilber, und, wie es scheint, Eisenoxyd-Oxydul ($3FeO . 2Fe_2O_3$), indem 1 At. Ferrocyanid sich mit 9 At. Quecksilberoxyd zersetzt. Das ausgeschiedene Oxydoxydul enthält indess meist noch etwas Ferrocyanid und wird bei Behandlung mit Säuren blau. Durch Behandlung mit Kalilösung in der Wärme wird das Eisenferrocyanid vollständig zersetzt, es entsteht Ferrocyankalium und Eisenoxydhydrat. Die übrigen Alkalien und die alkalischen Erden bewirken mehr oder weniger vollständig eine entsprechende Zersetzung, selbst wenn man sie als kohlensaure Salze anwendet, und durch Waschen mit Brunnenwasser, welches kohlensauren Kalk enthält, wird das Eisenferrocyanid immer mehr oder weniger zersetzt. Die Zersetzung erfolgt indess in fast allen diesen Fällen nicht in der Art vollständig, dass blofs Eisenoxydhydrat zurückbliebe, der braune oder graubraune Rückstand enthält vielmehr fast immer noch eine Ferrocyanverbindung und wird, wenn man durch Salzsäure das Eisenoxyd daraus auszieht, wieder blau. Die chemische Natur dieses Rückstandes ist bis jetzt nicht näher untersucht worden. Dass das Eisenferrocyanid durch Schwefelwasserstoff, durch Digeriren mit metallischem Eisen, sowie wahrscheinlich auch durch Einwirkung des Sonnenlichts in Eisenferrocyanür übergeht, ist bei diesem bereits angeführt. Auch durch Digeriren mit einer Auflösung von Kupferchlorür, oder mit Wasser und Zink oder Zinn wird es weifs, indem Eisenferrocyanür und Ferrocyanverbindungen dieser Metalle entstehen. Durch die Bildung von Eisenferrocyanid ist das Ferrocyankalium ein höchst empfindliches Reagens auf Eisenoxyd. Enthält aber die Lösung desselben nicht flüchtige organische Substanzen, wie Weinsäure, Zucker, so wird sie oft durch Ferrocyankalium nicht gefällt, namentlich dann, wenn die Flüssigkeit bis zur schwach alkalischen Reaction mit Ammoniak vermischt ist.

Verbindungen des Eisenferrocyanids mit Ferrocyankalium, nach Berzelius. — Der blaue Niederschlag, welcher in Eisenoxydlösungen durch Ferrocyankalium hervorgebracht wird, ist oder enthält, wie bereits angeführt wurde, eine Verbindung von Eisenferrocyanid mit Ferrocyankalium. Der Gehalt an letzterem und das Verhalten des Niederschlages ist aber verschieden, je nachdem bei der Fällung das eine oder andere der beiden Salze im Ueberschuss vorhanden war. Geschieht die Fällung in der Art, dass man die Auflösung des Ferrocyankaliums unter Umrühren zu dem aufgelösten Eisenoxydsalz setzt und einen Theil des letzteren unzersetzt lässt, so enthält der Niederschlag die geringste Menge Ferrocyankalium, welches indess auch durch anhaltendes Digeriren mit einer neuen Portion des Eisensalzes nicht gänzlich daraus entfernt werden kann. Er lässt sich leicht abfiltriren, ohne das Waschwasser blau zu färben. Nachdem aber durch das Waschen das überschüssige Eisensalz entfernt und das anfangs gelbe Waschwasser dadurch farblos geworden ist, fängt dasselbe an, wieder gelb zu werden, und enthält nun Ferridcyankalium (2 Cfy .

3K) aufgelöst, giebt daher mit Eisenoxydulsalzen einen blauen Niederschlag. Dieses Salz entsteht während des Waschens durch Einwirkung der Luft auf das im blauen Niederschlage enthaltene Ferrocyankalium, und seine Bildung erklärt sich vollständig, wenn man annimmt, dass hierbei aus 2 At. Ferrocyankalium 1 At. Kalium austritt, und sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, worauf die Elemente von 1 At. Ferridcyankalium übrig bleiben. Durch diese Wirkung der Luft wird das Ferrocyankalium allmälig von dem Eisenferrocyanid getrennt und von dem Wasser fortgeführt, und durch anhaltendes Waschen mit Wasser kann dem Niederschlage endlich dieses Salz vollständig entzogen werden, obschon dazu lange Zeit erfordert wird. Er ist indess dann noch nicht reines Eisenferrocyanid, sondern enthält noch Eisenoxyd beigemengt, welches durch das bei der Oxydation des Ferrocyankaliums gebildete Kali aus dem im Anfange noch in dem Wasser gelösten Eisensalze gefällt wurde, von welchem es aber nach Berzelius durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure befreit werden kann.

Wird umgekehrt bei der Darstellung des blauen Niederschlages so verfahren, dass man das Eisenoxydsalz zu dem aufgelösten Ferrocyankalium hinzufügt, und von letzterem einen Theil unzersetzt lässt, so enthält der Niederschlag die gröfste Menge Ferrocyankalium, ist aber ein Gemenge mehrerer Verbindungen. Wäscht man ihn nämlich mit Wasser, so löst er sich, nachdem die in der Flüssigkeit enthaltenen Salze entfernt sind, in dem Waschwasser auf, und bildet damit eine klare Flüssigkeit von schön blauer Farbe. Durch das Wasser wird indess nur eine gewisse Menge des Niederschlages aufgelöst, ein anderer Theil desselben von gleicher blauer Farbe ist in Wasser unlöslich und bleibt auf dem Filter zurück; dieser in Wasser unlösliche Antheil scheint nach Berzelius eine bestimmte Verbindung zu seyn von 1 At. Ferrocyankalium mit 2 At. Eisenferrocyanid $= (Cfy . 2K) + 2(3Cfy . 4Fe)$. Es ist aber schwer, ihn von constanter Zusammensetzung zu erhalten, weil er beim Auswaschen in Folge der angegebenen Einwirkung der Luft beständig Ferrocyankalium verliefs. Der mit überschüssigem Eisensalz bereitete Niederschlag ist dagegen ein Gemenge dieser Verbindung mit reinem Eisenferrocyanid in wahrscheinlich wechselnden Verhältnissen. Nach Williamson enthält derselbe, nachdem er mehrere Stunden lang mit überschüssigem Eisensalz digerirt, und dann durch Decantiren mit möglichst luftfreiem Wasser gewaschen wurde, noch 1 At. Kalium auf 27 At. Eisen.

Der Antheil des Niederschlages, welcher vom Wasser gelöst wurde, kann durch Abdampfen in gelinder Wärme wieder in fester Form dargestellt werden. Er bildet dann eine dunkelblaue gesprungene Masse, die eine zweite Verbindung von Eisenferrocyanid mit Ferrocyankalium darstellt, welche aber nach ihrer Darstellungsweise mehr oder weniger andere Körper beigemengt enthält. Das Resultat ihrer Analyse, welche von Berzelius ausgeführt wurde, stimmt indess mit der Formel $(Cfy . 2K) + (3Cfy . 4Fe)$ nahe überein. In Wasser ist sie wieder auflöslich, aber durch Salze, Säuren, sowie auch durch Alkohol — wodurch sie von dem basischen Berlinerblau (s. S. 75) verschieden ist — wird sie aus dieser Lösung als blauer Niederschlag gefällt. Lässt man ihre wässerige Lösung an der Luft verdampfen, so wird sie grünlich, es bildet sich eine gewisse Menge Ferridcyankalium, und zugleich scheidet sich ein blauer Niederschlag ab. Wird die Masse nach

dem Eintrocknen an der Luft wieder mit Wasser behandelt, die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen blauen Körper abfiltrirt, und dann mit 86procentigem Alkohol vermischt, bis dadurch ein blauer Niederschlag entsteht, so bleibt das Ferridcyankalium aufgelöst, und der gefällte Körper kann durch Waschen mit schwachem Weingeist rein erhalten werden. Er ist in reinem Wasser ebenfalls wieder löslich, und bildet nach Berzelius eine dritte Verbindung von Eisenferrocyanid mit Ferrocyankalium, er besteht nämlich aus 3 At. des ersteren und 2 At. des letzteren Salzes = 2 (Cfy . 2 K) + 3 (3 Cfy . 4 Fe). — Verbindung des Eisenferrocyanids mit Ammoniak, ammoniakalisches Berlinerblau, 3 Cfy . 4 Fe + 3 NH_3 + 9 aq. (Monthiers). Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Berlinerblau, ist aber dann mit Eisenoxyd und anderen Substanzen verunreinigt. Man übersättigt zu ihrer Darstellung eine Auflösung von Eisenchlorür mit Ammoniak, filtrirt die Flüssigkeit, welche nun Ammoniumeisenchlorür enthält, und lässt sie in eine Auflösung von Ferrocyankalium fliefsen, in welche das untere Ende des Trichters eintaucht. Es entsteht ein weifser Niederschlag, welcher eine Verbindung seyn soll von 1 At. Eisenferrocyanür mit 3 Aeq. Ammoniak und 3 At. Wasser. Man lässt dann diesen Niederschlag an der Luft blau werden, wobei 3 At. desselben unter Verlust von 6 Aeq. Ammoniak durch Aufnahme von 3 At. Sauerstoff in ein Gemenge von 1 At. Eisenferrocyanid-Ammoniak und 1 At. Eisenoxyd übergehen, welches letztere dann durch Digeriren mit aufgelöstem weinsauren Ammoniak und Auswaschen daraus entfernt wird. Nach dem Trocknen in gelinder Wärme bildet die Verbindung ein blau violettes Pulver, welches bei 100° etwas Blausäure entwickelt, aber bis 160° erhitzt werden kann, ohne merklich Ammoniak zu verlieren. Beim Glühen an der Luft giebt sie Eisenoxyd, ohne Gehalt an Kali, durch Alkalien wird sie unter Entwickelung von Ammoniak und Abscheidung von Eisenoxyd zersetzt, wie das reine Eisenferrocyanid. Von weinsaurem Ammoniak wird sie nicht wie dieses aufgelöst.

Ferrocyangold scheint nicht bekannt zu seyn (vrgl. übrigens d. Art. Goldcyanverbindungen).

Ferrocyankadminm. Schwefelsaures Kadmiumoxyd giebt mit Ferrocyankalium einen weifsen Niederschlag, welcher in Ammoniak löslich ist.

Ferrocyankalium, Cfy. 2K + 3aq; Kaliumeisencyanür oder Cyaneisenkalium = 2 KCy + FeCy + 3 aq. nach Berzelius; Blutlaugensalz, eisenblausaures Kali.

Dieses für die Technik und als gewöhnliches Material zur Darstellung aller Cyan- und Ferrocyanverbindungeu wichtige Salz ist in Bezug auf seine Fabrikation und Entstehungsweise im I. Bd. S. 903 bereits abgehandelt. Dort ist gezeigt, dass die durch Glühen stickstoffhaltiger organischer Stoffe mit Pottasche und Eisen dargestellte Schmelze kein Ferrocyankalium enthalten kann, weil dasselbe bei dieser hohen Temperatur zersetzt werden müsste; dass dieselbe vielmehr nur Cyankalium und Eisen oder Schwefeleisen enthält, durch deren Wechselwirkung auf einander erst bei der nachfolgenden Behandlung mit Wasser das Ferrocyankalium gebildet wird. Gegen diese von J. L. gegebene Erklärung kann von theoretischer Seite gewiss kein Einwand erhoben werden. Vom Standpunkt der Praxis aus sind dagegen später

Versuche bekannt gemacht, deren Ergebnisse mit dieser Erklärung nicht im Einklang stehen, und die hier angeführt werden sollen. Runge fand nämlich, dass die Schmelze — aus 100 Pfund Pottasche, 400 Pfd. Hornkohle und 10 Pfd. Eisenfeile dargestellt — beim Auslaugen mit einem Gemisch aus gleichen Mengen Wasser und Weingeist von 36° B. an dieses nur wenig Cyankalium abgab, und dass die so vollständig ausgelaugte Schmelze bei nachfolgender Behandlung mit kochendem Wasser ebenso viel Blutlaugensalz lieferte, wie ohne vorausgegangenes Ausziehen mit Weingeist. Auch Stäger und L. Gmelin (s. dessen Handbuch 4. Aufl. Bd. 4 S. 366) haben ähnliche Resultate erhalten. Runge bemerkt ferner, dass die aus Eisenblech verfertigten Pfannen, in denen das Auslaugen der Schmelze im Grofsen ausgeführt wird, keiner erheblichen Abnutzung unterliegen, während sie doch beträchtlich angegriffen werden müssten, wenn das Ferrocyankalium erst bei der Behandlung durch Einwirkung des Cyankaliums auf Eisen gebildet würde, und er schliefst hieraus, dass wenigstens die im Grofsen bereitete Schmelze das Ferrocyankalium schon fertig gebildet enthalte. Es scheint hiernach, dass die Bildungsweise dieses Salzes noch nicht vollständig aufgeklärt ist.

Das im Handel vorkommende Blutlaugensalz ist gewöhnlich verunreinigt, namentlich mit schwefelsaurem Kali. Um es rein zu erhalten, löst man es in Wasser auf, lässt aus der Flüssigkeit, wenn sie viel schwefelsaures Kali enthält, einen Theil desselben auskrystallisiren, und fällt dann die Flüssigkeit mit einer angemessenen Menge von essigsaurem Baryt oder allenfalls auch Chlorbaryum, so dass der Rest des schwefelsauren Kali's in essigsaures Kali oder Chlorkalium verwandelt wird, worauf aus der Flüssigkeit durch wiederholte Krystallisation oder durch Vermischen mit Weingeist, welcher das Salz als gelbes mit Weingeist auszuwaschendes Krystallpulver ausfällt, das Salz rein erhalten werden kann. Im Kleinen wird es auch oft so dargestellt, dass man möglichst reines Berlinerblau (3 Cfy . 4 Fe) mit Kali behandelt, wodurch es in Eisenoxydhydrat und Ferrocyankalium zersetzt wird. Man trägt zu diesem Zweck das fein zerriebene Berlinerblau in eine siedend heifse Lösung von reinem oder kohlensaurem Kali, so lange als es noch in Berührung mit der Flüssigkeit die blaue Farbe verliert, filtrirt dann die Flüssigkeit, und lässt das Ferrocyankalium daraus krystallisiren. Es ist oft mit Thonerde-Kali, aus dem Thonerdegehalt des Berlinerblau's herrührend, auch mit kohlensaurem Eisenoxydkali u. a. m. gemengt, und muss durch Auslesen der Krystalle und wiederholte Krystallisation gereinigt werden. Oft hat es, auf diese Art dargestellt, eine grünliche Farbe, und bildet mit Wasser eine dunkelgrüne Lösung, die an der Luft braun wird, beim Verdunsten ein grünes Pulver absetzt und oft nur schwer zum Krystallisiren zu bringen ist. Man reinigt es dann, nach Berzelius, indem man es, nach dem Verwittern in der Wärme, in einem bedeckten Gefäfse schmilzt, wodurch die färbenden Materien zerstört werden, hierauf wieder in Wasser auflöst, von dem etwa ausgeschiedenen Kohlenstoffeisen abfiltrirt, mit Essigsäure neutralisirt, dann durch Weingeist ausfällt und endlich aus Wasser krystallisiren lässt.

In Bezug auf das Verhalten und die Eigenschaften dieses Salzes ist hier nur noch dasjenige hinzuzufügen, was nicht bereits Bd. I S. 903 angeführt ist. Was zunächst das Verhalten beim Erhitzen betrifft, so zersetzt es sich, wie dort angegeben ist, bei Glühhitze in Stickstoffgas

und in ein Gemenge von Kohlenstoffeisen und Cyankalium (s. auch d. Art.). Enthält das Salz noch Wasser, so entwickelt es dabei im Anfange aufserdem Ammoniak, Blausäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd- und wahrscheinlich auch Kohlenwasserstoffgas. Hat die Luft beim Glühen Zutritt, und wird die Oberfläche der glühenden Masse häufig erneuert, so verwandelt sie sich allmälig in ein Gemenge von Eisenoxyd und cyansaurem Kali, welches durch die Feuchtigkeit der Luft unter Entwickelung von Ammoniak zum Theil in kohlensaures Kali übergeht. Durch Mischen mit Braunstein, Salpeter etc. und Erhitzen wird diese Oxydation rasch und vollständig herbeigeführt (s. cyansaures Kali). Beim Erhitzen mit Schwefel verwandelt es sich in Schwefelcyankalium und Schwefelcyaneisen, welche in stärkerer Hitze unter Entweichen von Schwefel- und Schwefelkohlenstoffdampf in ein Gemenge von Mellonkalium und Schwefeleisen übergehen (s. Schwefelcyan- und Mellonkalium). Durch das Licht erleidet das Salz, wenn es in wässeriger Lösung der Einwirkung desselben ausgesetzt wird, eine langsame Zersetzung; es nimmt den Geruch nach Blausäure und eine alkalische Reaction an und setzt ein gelbbraunes Pulver ab, welches Eisenoxyd als Hauptbestandtheil enthält. Es scheint also, dass es sich mit den Bestandtheilen des Wassers allmälig umsetzt zu Blausäure, Eisenoxyd und Cyankalium. Hat die Luft zugleich Zutritt, so färbt sich die Lösung allmälig grün, und setzt ein blaues Pulver ab, indem zugleich Ammoniakbildung bemerkbar ist.

Durch Vermischen seiner Lösung mit Salzsäure erleidet das Blutlaugensalz scheinbar keine Veränderung, es wird indess dadurch in Chlorkalium und Ferrocyanwasserstoffsäure zersetzt, die durch Schütteln mit Aether aus der Flüssigkeit abgeschieden werden kann und sich beim Erwärmen unter Entwickelung von Blausäure zersetzt. Andere stärkere Säuren bewirken wahrscheinlich eine entsprechende Zersetzung; bei Zutritt der Luft färbt sich die saure Mischung grünlich oder blau, indem aus der Ferrocyanwasserstoffsäure Berlinerblau abgeschieden wird (s. Ferrocyanwasserstoffsäure). Die Zersetzung durch Schwefelsäure nimmt indess einen abweichenden Verlauf. Erhitzt man nämlich ein Gemisch von Blutlaugensalz und verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich Blausäure und es scheidet sich ein weifser oder gelblichweifser, an der Luft blau werdender Niederchlag ab, welcher als eine Verbindung von 1 At. Ferrocyankalium und 1 At. Eisenferrocyanür ($= Cfy . 2K + Cfy . 2Fe$) angesehen werden kann, und dessen Verhalten S. 74 näher angegeben ist. Die hierbei stattfindende complicirte Zersetzung lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass 6 At. Schwefelsäurehydrat mit 3 At. Blutlaugensalz zunächst schwefelsaures Kali und 3 At. Ferrocyanwasserstoffsäure ($= 3 Cfy + 6 H$) bilden, und dass letztere dann mit 1 At. Blutlaugensalz zu der Doppelverbindung $Cfy . 2K + 3(Cfy . 2H)$ zusammentritt. Die Ferrocyanwasserstoffsäure zerlegt sich dann beim Erhitzen, indem 2 At. Ferrocyan zersetzt werden, in 6 Aeq. Blausäure und in Eisenferrocyanür, welches mit dem Ferrocyankalium verbunden bleibt, und damit den Niederschlag bildet. 1 At. Blutlaugensalz giebt hiernach durch Destillation mit Schwefelsäure $1\frac{1}{2}$ Aeq. wasserfreie Blausäure oder 19 Proc. vom Gewicht des krystallisirten Salzes, was nach den Versuchen von Thaulow und von Wackenroder auch nahezu der Fall ist. Nach letzterem Chemiker giebt das Blutlaugensalz dagegen durch Destillation mit Phosphorsäure

nur 11,5 Proc. Blausäure. — Von concentrirter Schwefelsäure wird das Blutlaugensalz in der Kälte zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, und dann farblose nadelförmige Krystalle absetzt, die nach Berzelius eine Verbindung von Ferrocyankalium mit mehr als 1 At. Schwefelsäure sind. Durch Wasser werden sie in Ferrocyanwasserstoffsäure und ein saures schwefelsaures Kali zersetzt. Wird Blutlaugensalz mit 9 Thln. concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich nach Fownes in reichlicher Menge Kohlenoxydgas, so dass dies ein brauchbares Mittel zur Darstellung desselben bildet; es ist von einer Spur Ameisensäure und schwefliger Säure begleitet, und im Rückstand bleibt schwefelsaures Kali, Eisenoxydul und Ammoniak. Diese Producte entstehen durch wechselseitige Zersetzung von 1 At. Blutlaugensalz und 9 At. Wasser, woraus 2 At. Kali, 1 At. Eisenoxydul, 3 Aeq. Ammoniak und 6 At. Kohlenoxydgas hervorgehen. Bei stärkerem Erhitzen entwickelt der Rückstand eine grofse Menge schwefliger Säure, indem das schwefelsaure Eisenoxydul durch Zersetzung eines Theils Schwefelsäure in Oxydsalz übergeht, welches dann mit den anderen beiden Salzen ein Doppelsalz ($NH_4O . SO_3 + KO . SO_3) + 2(Fe_2O_3 . 3SO_3)$ bildet, das in wasserfreien perlmutterglänzenden Krystallblättchen sich aus der Flüssigkeit abscheidet.

Durch oxydirende Agentien oder solche, deren Wirkung einer Oxydation gleichkommt, wird dem Ferrocyankalium im Allgemeinen zunächst $\frac{1}{4}$ des Kaliumgehalts entzogen, und dadurch dasselbe in Ferridcyankalium (2 Cfy . 3 K, s. d. Art.) übergeführt. Dies geschieht z. B. durch den galvanischen Strom; derselbe bewirkt am positiven Pol eine Ansammlung von Ferridcyankalium, während am negativen Pol Wasserstoffgas und Kali ausgeschieden werden. In gewissen Fällen scheint indess die Zersetzung einen anderen Verlauf zu nehmen, wenigstens wird am positiven Pol statt Ferridcyankalium manchmal eine Art Berlinerblau abgeschieden. Chlorgas, in die Auflösung des Ferrocyankaliums geleitet, verwandelt nach L. Gmelin's Entdeckung $\frac{1}{4}$ des Kaliums in Chlorkalium und bildet Ferridcyankalium, welches jedoch durch weitere Einwirkung des Chlors zersetzt wird (s. Ferridcyankalium). Brom bewirkt eine entsprechende Zersetzung. Jod wird von aufgelöstem Ferrocyankalium in reichlicher Menge aufgenommen, und veranlasst wahrscheinlich eine ähnliche Zersetzung, scheint indess dabei nach Versuchen von Smee und von Preufs [1]) eigenthümliche Doppelverbindungen zu bilden. In einer Atmosphäre, in welcher Phosphor sich langsam oxydirt, wobei das hypothetische Ozon von Schönbein entwickelt oder gebildet wird, erfolgt ebenfalls eine vollständige Umwandlung des Blutlaugensalzes in Ferridcyankalium. Hängt man z. B. in einem Glasballon, auf dessen Boden ein Stück Phosphor langsam verbrennt, Krystalle von Blutlaugensalz, so färben sie sich alsbald roth, und sind nach einiger Zeit mit einer aus locker zusammenhängenden Krystallen bestehenhen Rinde von Ferridcyankalium bedeckt. Lässt man die Luft des Ballons durch langsame Oxydation von Phosphor bei Gegenwart von etwas Wasser sich mit Ozon sättigen, entfernt hierauf die gebildete phosphorige Säure vollständig durch Ausspülen mit Wasser, und schüttelt nun die ozonhaltige Luft mit einer Auflösung von Blutlaugensalz, so wird dasselbe, wenn die Menge des Ozons hinreichend ist, vollständig in Ferridcyanka-

[1]) Phil. Mag. J. XVII. 193 u. Ann. d. Pharm. Bd. XXIX. S. 323.

lium umgewandelt, und nimmt zugleich eine stark alkalische Reaction an. Durch Erwärmen mit Chrom- oder Jodsäure, durch Digeriren seiner Lösung mit Mangan- oder Bleisuperoxyd, sogar durch Eisenchlorid (vrgl. Ferridcyaneisen S. 58) und unter gewissen Umständen durch den Sauerstoff der Luft (s. Ferridcyankalium) wird das Blutlaugensalz ebenfalls ganz oder theilweise in Ferridcyankalium übergeführt. Auch Salpetersäure erzeugt bei ihrer Einwirkung auf Blutlaugensalz im Anfange dieses Salz, dasselbe erleidet indess rasch eine weitere Zersetzung, wobei nach L. Gmelin[1]) eigenthümliche Producte gebildet werden, die eine nähere Untersuchung verdienen. Beim Erwärmen mit mäſsig starker Salpetersäure entwickelt das Blutlaugensalz Kohlensäure- und Cyangas, und bildet eine dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Stehen einen blauen Niederschlag und Krystalle von Salpeter absetzt, und nach dem Filtriren zu einem mit Salpeter gemengten braunen Extract eintrocknet. Mit Alkalien giebt sie einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat, und nach dem Abfiltriren desselben, wo sie gelbbraun erscheint und noch eisenhaltig ist, mit Schwefelwasserstoff ein prächtig purpurfarbiges, mit mehr Schwefelwasserstoff ein dunkelblaues Gemisch, welches sich unter Abscheidung von Schwefel allmälig entfärbt.

Wird das Blutlaugensalz in wässeriger Lösung mit Quecksilberoxyd gekocht, so entsteht ein rothgelber Niederschlag, in den bei hinreichend langem Kochen der ganze Eisengehalt übergeht, und die filtrirte Flüssigkeit giebt durch Verdampfen Cyanquecksilber und kohlensaures Kali. Der Niederschlag besteht wesentlich aus Eisenoxyd, enthält indess auch eine Ferrocyanverbindung; mit Salzsäure wird er blau und entwickelt Blausäure, und die Flüssigkeit enthält dann nach L. Gmelin auch Chlorkalium, wonach der Niederschlag kaliumhaltig zu seyn scheint. Beim Kochen mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd bildet das Blutlaugensalz nach Duflos Cyanquecksilber, schwefelsaures Kali und schwefelsaures Eisenoxyd unter Abscheidung von metallischem Quecksilber.

Ferrocyankobalt, Cfy.2Co. Durch Ferrocyankalium entsteht in der Auflösung eines Kobaltsalzes ein hell gelbgrüner Niederschlag, welcher auch bei abgehaltener Luft nach und nach röthlichgrau wird, und chemisch gebundenes Wasser enthält. Beim Erhitzen verliert er dasselbe und wird dunkelgrün. Von concentrirter Schwefelsäure wird diese Verbindung zu einer rothen Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher beim Stehen schwefelsaures Ferrocyankobalt als rosenrothes krystallinisches Pulver sich absetzt. Durch Wasser wird dasselbe wieder in seine Bestandtheile zersetzt (Berzelius).

Ferrocyankupfer. a) Kupferferrocyanid, Cfy . 2Cu, entsteht, wenn die Auflösung eines Kupferoxydsalzes mit Ferrocyankalium gefällt wird, mit der Vorsicht, dass ein Theil des Kupfersalzes unzersetzt bleibt, in welchem Fall der Niederschlag dennoch immer etwas von der folgenden Verbindung eingemengt enthält. Er besitzt eine schön rothbraune Farbe, die selbst in einer Kupferlösung, die nur $^1/_{60000}$ ihres Gewichts Kupfer enthält, noch deutlich erkennbar ist, weshalb das Ferrocyankalium als sehr empfindliches Reagens auf Kupfer benutzt wird. Der Niederschlag scheint chemisch gebundenes Wasser zu enthalten. Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure wird er grünlich weiſs, ohne sich bedeutend aufzulösen; durch

[1]) Dessen Handb. der Chemie, 4te Aufl. Bd. IV. S. 370.

Zusatz von Wasser wird er wieder mit brauner Farbe abgeschieden. — Ferrocyankupfer-Ferrocyankalium, Cfy . 2Cu + Cfy . 2K. Dieses Salz erhält man, nach Mosander, wenn die Auflösung eines Kupfersalzes in kleinen Antheilen und unter Umrühren zu aufgelöstem Ferrocyankalium gemischt wird. Es entsteht ein brauner Niederschlag, der nach einigen Augenblicken roth wird, und dann diese Verbindung darstellt. Sie ist in kochendem Wasser in sehr geringer Menge löslich, und wird durch dasselbe zugleich langsam zersetzt, indem Ferrocyankalium sich auflöst. — Ferrocyankupfer-Ammoniak bildet sich nach Bunsen, wenn die Auflösung eines Kupferoxydsalzes mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des Niederschlages versetzt und dann mit aufgelöstem Ferrocyankalium vermischt wird. Es schlägt sich, wenn der Ammoniakgehalt nicht zu grofs ist, in welchem Fall man dasselbe zum Theil verdunsten lassen muss, allmälig in feinen braunen Krystallschuppen nieder, die nach Bunsen aus $2(\mathrm{Cfy}\,.\,2\,\mathrm{Cu} + 2\,\mathrm{NH_3}) + \mathrm{HO}$, nach Monthiers aus $\mathrm{Cfy}\,.\,2\,\mathrm{Cu} + 2\,\mathrm{NH_3} + \mathrm{HO}$ bestehen. In Ammoniak ist diese Verbindung löslich. Sie fängt erst bei 130° an, Ammoniak zu verlieren. Mit Kali entwickelt sie Ammoniak und bildet Ferrocyankalium, Säuren entziehen ihr das Ammoniak unter Abscheidung von Ferrocyankupfer. — Eine andere Verbindung, die auf 1 At. Ferrocyankupfer 4 Aeq. Ammoniak enthält, entsteht nach Monthiers, wenn man auf Ferrocyankupfer Ammoniakgas wirken lässt, welches davon unter Wärmeentwickelung und Entweichen von Wasser absorbirt wird. Die so entstandene Verbindung besitzt eine schön grüne Farbe, färbt sich aber an der Luft unter Verlust von Ammoniak hellgelb. Sie scheint auch durch Digeriren von Ferrocyankupfer mit wässerigem Ammoniak zu entstehen, und wird, auf diese Art gebildet, schon durch Behandlung mit Wasser in ihre Bestandtheile zersetzt. — b) Kupferferrocyanür, Cfy . 4Cu, scheint zu entstehen, wenn eine Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure mit Ferrocyankalium vermischt wird. Es entsteht dadurch ein weifser flockiger Niederschlag, welcher an der Luft braunroth wird. Auch eine Lösung von Kupferoxydul in Ammoniak giebt mit Blutlaugensalz einen weifsen Niederschlag, welcher an der Luft schmutziggelb wird.

Ferrocyanlithium — scheint nicht untersucht zu seyn.

Ferrocyanmagnesium, Cfy . 2Mg, erhält man, indem Berlinerblau mit Talkerde und Wasser gekocht, oder indem Ferrocyanwasserstoffsäure mit Talkerde gesättigt wird. Es bildet kleine, wenig gelbliche nadelförmige Krystalle, die nach Bette 10 At. Wasser enthalten, und in ihrem dreifachen Gewicht Wasser mit blassgelber Farbe löslich sind. Die Lösung wird nur in der Wärme durch kohlensaure Alkalien gefällt. — Ferrocyanmagnesium-Ferrocyankalium, Cfy . 2Mg + Cfy . 2K. Dieses Doppelsalz entsteht, nach Mosander und E. Marchand, wenn die Auflösung eines Talkerdesalzes mit aufgelöstem Ferrocyankalium vermischt wird. Es bildet einen gelblichweifsen körnigen Niederschlag, der erst allmälig entsteht, und kein chemisch gebundenes Wasser enthält. Von kaltem Wasser erfordert es 1775 Thle., von kochendem 238 Thle. zur Lösung, und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten nichts absetzt und an der Luft grünlich wird. Beim Waschen an der Luft wird es zersetzt unter Bildung von Eisenoxyd, wodurch es sich röthlich färbt. Es ist häufig in geringer Menge im Blutlaugensalz enthalten, welches durch

wiederholte Auflösung und Krystallisation davon befreit werden kann. — Das Ferrocyanmagnesium bildet aufserdem ein Doppelsalz mit Ferrocyanammonium. Man erhält dasselbe nach Bunsen, wenn eine mit Salmiak vermischte Auflösung von Bittersalz erst mit Ammoniak und dann mit Ferrocyankalium vermischt wird. Es scheidet sich dann, bei gewöhnlicher Temperatur erst nach einigen Stunden, bei Siedehitze sogleich, als schweres weifses Pulver aus, welches im trockenen Zustande ohne Zersetzung bis 100° erhitzt werden kann, und in 178 Thln. Wasser löslich ist. Es enthält Ferrocyankalium in chemischer Verbindung und scheint ein Gemenge zweier Doppelsalze zu seyn. Wird zur Fällung in gleicher Weise statt Blutlaugensalz Ferrocyancalcium genommen, so ist der Niederschlag, der in diesem Fall schwach pfirsichblüthroth ist, calciumhaltig.

Ferrocyanmangan, Cfy . 2 Mn, entsteht als weifser oder pfirsichblüthrother (nur bei Gegenwart von Kupfer?) Niederschlag, wenn die Auflösung von Ferrocyankalium mit einem aufgelösten Manganoxydulsalz im Ueberschuss gemischt wird, enthält indess fast immer ein Doppelsalz aus Ferrocyanmangan und Ferrocyankalium beigemengt. Dieses Doppelsalz, welches nach Mosander aus 1 At. von jedem Salz, ohne Gehalt an Wasser, besteht, erhält man im reinen Zustande, wenn ein aufgelöstes Manganoxydulsalz unter Umrühren in eine Auflösung von Ferrocyankalium getropft wird. Es bildet einen grauweifsen Niederschlag, der beim Auswaschen in Folge anfangender Zersetzung blau wird, und nach dem Abfliefsen der Salzlösung leicht mit dem Waschwasser durch das Filter geht.

Ferrocyanmolybdän. Die Salze des Molybdänoxyduls geben mit Blutlaugensalz einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher in überschüssigem Blutlaugensalz, sowie in Ammoniak mit derselben Farbe löslich ist. Aus der Lösung in Ammoniak wird durch Zusatz von Salmiak der gröfste Theil gefällt, mit Zurücklassung einer purpurfarbigen Flüssigkeit. Molybdänoxydsalze geben mit Blutlaugensalz ein dunkelbraunes, in einem Ueberschuss desselben unlösliches Pulver, welches von Ammoniak aufgelöst und dabei zu Ferrocyanammonium und Molybdänoxyd zersetzt wird. Molybdänsäure, in einer stärkeren Säure gelöst, giebt mit Blutlaugensalz einen blasseren, rothbraunen Niederschlag, der im Ueberschuss desselben mit dunkelrothbrauner Farbe löslich ist, und von Ammoniak in Ferrocyanammonium und Molybdänsäure zersetzt wird (Berzelius).

Ferrocyannatrium, Cfy . 2 Na + 12 aq. Bildet blassgelbe durchsichtige Krystalle, die in trockener Luft verwittern und zu einem weifsen Pulver zerfallen. Löslich in 4¼ Thln. kalten und in einer viel geringeren Menge kochenden Wassers, unlöslich in Weingeist. In seinem Verhalten ist es im Uebrigen dem Ferrocyankalium höchst ähnlich.

Ferrocyannickel, Cfy . 2 Ni, erhält man durch Vermischen eines aufgelösten Nickelsalzes mit Ferrocyankalium als grünlichweifsen Niederschlag. In wässerigem Ammoniak ist es mit blassrother Farbe löslich, und aus dieser Lösung scheiden sich nach einiger Zeit ebenso gefärbte Krystallblättchen ab.

Ferrocyanplatin ist, wie es scheint, nicht bekannt. Ferrocyankalium bringt in einer Auflösung von Platinchlorür in Salzsäure gar keinen, in Platinchlorid dagegen einen gelben Niederschlag hervor, welcher blofs aus Kaliumplatinchlorid zu bestehen scheint. Rho-

dium- und Iridiumsalze werden durch Ferrocyankalium ebenfalls nicht gefällt.

Ferrocyanquecksilber. a) Quecksilberferrocyanür, Cfy . 4Hg, scheint zu entstehen, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit Ferrocyankalium gefällt wird. Es bildet einen weifsen, gelatinösen Niederschlag, der beim Trocknen (durch Ausscheidung von metallischem Quecksilber und Bildung von Quecksilbercyanid?) sich dunkel färbt, und bei der trockenen Destillation Quecksilber und Cyan giebt, mit Zurücklassung von Kohlenstoffeisen. b) Quecksilberferrocyanid, Cfy . 2 Hg, ist wahrscheinlich der weifse Niederschlag, welcher durch Ferrocyankalium in einer Auflösung von Quecksilberchlorid hervorgebracht wird, wenigstens enthält dieser Niederschlag nach Berzelius Quecksilber, indem er an kochendes Wasser Cyanquecksilber abtritt, mit Zurücklassung von Eisencyanür. Auch salpetersaures Quecksilberoxyd wird durch Blutlaugensalz weifs gefällt. — Quecksilberferrocyanid-Ammoniak, Cfy . 2 Hg + NH_3 + HO (Bunsen). Um diese Verbindung darzustellen, fällt man eine verdünnte und möglichst wenig saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit verdünntem Ammoniak, löst den entstandenen weifsen Niederschlag (Hg . NH_2 + 2 HgO . NO_5) in einer warmen und mäfsig concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammoniak, die freies Ammoniak enthält, und vermischt dann die Flüssigkeit mit Blutlaugensalz. Sie darf dabei nicht zu warm oder concentrirt seyn, weil dann metallisches Quecksilber ausgeschieden wird; bei zu grofser Verdünnung dagegen übt das Wasser eine zersetzende Wirkung aus. Hat man den richtigen Concentrationsgrad getroffen, so bilden sich in dem Gemisch allmälig durchsichtige, glänzende, weingelbe Krystalle, wie es scheint von der Form rhombischer Säulen, die man durch Abgiefsen und Waschen mit einer concentrirten wässerigen Ammoniaklösung von der anhängenden Flüssigkeit befreit, und welche die vorstehend angegebene Zusammensetzung haben. Beim Trocknen verlieren sie leicht etwas Ammoniak, beim Erhitzen entwickeln sie Cyanammonium und Quecksilber. In Wasser röthen sie sich durch Zersetzung in Cyanquecksilber, Ammoniak und Eisenoxyd, welches etwas Cyanquecksilber hartnäckig zurückhält. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure geben sie eine gelbe Verbindung von Schwefelsäure mit Ferrocyanquecksilber.

Ferrocyansilber, Cfy . 2 Ag, wird aus salpetersaurem Silberoxyd durch Ferrocyankalium als weifser Niederschlag gefällt. Beim Trocknen an der Luft, namentlich in der Wärme, nimmt es leicht eine bläuliche Farbe an. Beim Erhitzen entwickelt es erst Cyan, dann Stickstoffgas, und lässt ein Gemenge von Silber und Zweifach-Kohlenstoffeisen als Rückstand. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit Zurücklassung einer gelblichen Substanz zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, welche beim Stehen an der Luft schwefelsaures Silberoxyd absetzt. Durch Behandlung mit Salpetersäure verliert es $\frac{1}{4}$ seines Silbergehalts und verwandelt sich in pomeranzengelbes Ferridcyansilber (2 Cfy . 3 Ag). Von Ammoniak wird es zu einer opalisirenden Flüssigkeit aufgelöst.

Ferrocyanstrontium, Cfy . 2 Sr, wird auf dieselbe Weise wie die Baryumverbindung dargestellt. Es krystallisirt nach Bette in blassgelben rhombischen Prismen, deren Enden schief abgestumpft, und an denen zwei gegenüber liegende Seitenkanten stark abgestumpft sind, so

dass die Krystalle als schiefe sechsseitige Prismen erscheinen. Das Salz enthält 15 At. Wasser, wovon es an der Luft 8 At. verliert, indem es verwittert. Bei 100° verliert es dann noch 6 At. Wasser, und behält 1 At. zurück. Es erfordert 2 Thle. kaltes und weniger als 1 Thl. siedendes Wasser zur Lösung. Auch in Weingeist ist es in geringer Menge löslich.

Ferrocyantantal. Festes Chlortantal wird durch aufgelöstes Blutlaugensalz in eine braungelbe, nach dem Trocknen braune Materie verwandelt, die nicht entsteht, wenn das Chlortantal zuvor mit Wasser befeuchtet, oder eine Auflösung von Tantalsäure in Fluorwasserstoffsäure angewandt wird (Berzelius). Eine Auflösung von Tantalsäure in Oxalsäure giebt dagegen nach Wollaston mit Blutlaugensalz einen gelben Niederschlag.

Ferrocyantellur ist nicht bekannt.

Ferrocyanthorium wird aus neutralen Thorerde-Salzen als weifses, in Säuren lösliches Pulver gefällt (Berzelius).

Ferrocyantitan entsteht durch Blutlaugensalz in Titanoxydsalzen als gelbbrauner Niederschlag.

Ferrocyanuran. Durch Fällung von Uranchlorür mit Ferrocyankalium entsteht ein hellbrauner Niederschlag, welcher Uranferrocyanür, Cfy.2U, zu seyn scheint. In Salzsäure und Salpetersäure ist es etwas löslich. Bei überschüssig angewandtem Ferrocyankalium soll sich in der Lösung Ferridcyankalium bilden, und der Niederschlag soll dann die Bestandtheile von 1 At. Urancyanür und 1 At. Eisencyanür und eine geringe Menge einer Kaliumverbindung enthalten. Uranoxydsalze geben mit Blutlaugensalz einen starken dunkelbraunrothen Niederschlag.

Ferrocyanvanadin. In der Auflösung der Vanadinoxydsalze entsteht durch Blutlaugensalz ein starker citronengelber Niederschlag, welcher das Waschwasser beständig gelb färbt, und beim Trocknen an der Luft eine grüne Farbe annimmt. Vanadinsäure, in einer stärkeren Säure gelöst, giebt mit Blutlaugensalz einen schön grünen, flockigen, in Säuren unlöslichen Niederschlag (Berzelius).

Ferrocyanwismuth. In salpetersaurem Wismuthoxyd entsteht durch Ferrocyankalium ein gelblichweifser Niederschlag, der später hellgrün wird. Er soll in Salpetersäure löslich seyn, und diese Lösung durch Wasser gefällt werden.

Ferrocyanyttrium wird aus Chloryttrium, aber nicht aus essigsaurer Yttererde, durch Ferrocyankalium als weifser Niederschlag gefällt. Nach Berlin besteht es aus Cfy . 2Y, das Ferrocyankalium oder das Yttriumsalz mag im Ueberschuss vorhanden seyn.

Ferrocyanzinn. a) Zinnferrocyanür, Cfy.2Sn, wird aus Zinnchlorür durch Blutlaugensalz als weifser Niederschlag gefällt, der an der Luft allmälig gelb wird. b) Zinnferrocyanid, 2Cfy . 2Sn, scheint der weifse Niederschlag zu seyn, welcher in Zinnchlorid durch Blutlaugensalz erzeugt wird.

Ferrocyanzink, Cfy.2Zn, wird durch Ferrocyanwasserstoffsäure aus einem aufgelösten Zinksalz als weifser Niederschlag gefällt. Durch Fällung mit Blutlaugensalz entsteht ebenfalls ein weifser Niederschlag, der eine schleimige Beschaffenheit besitzt, und beim Auswaschen leicht mit durch das Filter geht. Durch Fällung aus der siedend heifsen Lösung wird er dichter. Er ist nach Schindler kaliumfrei.

wenn das Zinksalz in Ueberschuss angewandt wurde; nach Mosander dagegen ist er, wenigstens bei im Ueberschuss genommenem Blutlaugensalz, ein Doppelsalz von der Zusammensetzung Cfy . 2K + 3 (Cfy . 2 Zn) + 12 aq. Ferrocyanzink-Ammoniak, 2 (Cfy . Zn) + 3 NH_3 + 2 aq., bildet sich nach Bunsen, wenn eine mit überschüssigem Ammoniak vermischte Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit Blutlaugensalz vermischt wird. Es scheidet sich als weifser krystallinischer Niederschlag aus, welcher mit der Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen, und in einem gröfseren Ueberschuss von Ammoniak löslich ist.

Ferrocyanzirkonium, Zirkonerdesalze werden nach Berzelius durch Ferrocyankalium nicht gefällt. *Schn.*

Ferrocyanwasserstoffsäure, Wasserstoff-Eisencyanür, Eisenblausäure. Entdeckt von Porret. Formel: FeC_6N_3 . 2 H = Cfy . 2 H nach J. L., oder 2 HCy + FeCy nach Berzelius (s. den Art. Ferrocyan).

Die Ferrocyanwasserstoffsäure entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoffsäuren oder wasserhaltigen Sauerstoffsäuren auf Ferrocyanmetalle. Man erhält sie auf diese Weise durch Zersetzung von Ferrocyanbaryum oder Ferrocyanblei durch verdünnte Schwefelsäure, mit welcher man diese Salze in richtigem Verhältniss mischt und einige Zeit in Berührung lässt; oder indem man frisch gefälltes Ferrocyanblei in Wasser suspendirt und durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zersetzt, dessen Ueberschuss dann durch Schütteln mit etwas Ferrocyanblei entfernt wird, worauf man die Flüssigkeit filtrirt. Weniger rein erhält man sie aus Blutlaugensalz, indem man aus der Lösung desselben das Kalium durch Kieselfluorwasserstoffsäure oder durch eine weingeistige Auflösung von Weinsäure ausfällt. Nach allen diesen Methoden erhält man eine Auflösung von Ferrocyanwasserstoffsäure, aus welcher durch Verdunsten im luftleeren Raume neben Schwefelsäure die Säure in fester Form dargestellt werden kann. Sie wird indess in Auflösung durch Wärme und Luftzutritt leicht zersetzt, und ist daher auf diesem Wege nur schwierig rein zu erhalten. Indess hat Posselt zu ihrer Abscheidung ein anderes Verfahren aufgefunden, wodurch das Verdunsten ihrer Lösung ganz entbehrlich geworden ist. Er fand nämlich, dass die Ferrocyanwasserstoffsäure in ätherhaltigem Wasser, sowie in einer Mischung von Weingeist und Aether, die indess nicht zu wenig Aether enthalten darf, fast ganz unlöslich ist. Man schüttelt daher die Auflösung der Säure mit Aether; sie scheidet sich dadurch als weifser krystallinischer Niederschlag ab, durch dessen Bildung die Flüssigkeit breiartig erstarrt. Die ausgeschiedene Säure, welche sich in der Ruhe wie ein Rahm auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt, wird rasch abfiltrirt, mit einer Mischung von Weingeist und Aether gewaschen, zwischen Fliefspapier gepresst, und im luftleeren Raum neben Schwefelsäure getrocknet. Nach Posselt kann man mit Anwendung von Aether auch aus Blutlaugensalz ganz reine Ferrocyanwasserstoffsäure darstellen. Man bereitet zu diesem Zweck eine concentrirte Auflösung desselben in ausgekochtem Wasser, lässt sie bei Abschluss der Luft vollständig erkalten, und mischt sie dann mit einem Ueberschuss von ebenfalls luftfreier Salzsäure. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Aether geschüttelt, wodurch die Ferrocyanwasserstoffsäure sich

ausscheidet. Um sie ganz rein zu erhalten, wird sie nach dem Abfiltriren und Auswaschen in Alkohol gelöst, die Lösung zur Abscheidung eines möglichen Kaliumgehalts mit etwas Schwefelsäure vermischt und, wenn sie dadurch trübe wird, filtrirt, worauf die Säure durch Schütteln mit Aether wieder abgeschieden wird.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure bildet, wenn sie durch Verdunsten ihrer wässerigen Lösung oder durch Fällung derselben mit Aether dargestellt wurde, gewöhnlich ein weifses oder gelblichweifses Pulver. Beim langsamen Verdunsten ihrer Wasserlösung bildet sie indess Krystalle, die nach Posselt warzenähnlich und von gelblicher Farbe, nach Berzelius büschelförmig vereinigte Säulen sind. Die pulverige oder krystallisirte Säure enthält kein chemisch gebundenes Wasser. In Wasser ist sie leicht löslich, noch leichter in Alkohol, womit sie in concentrirtem Zustande eine syrupdicke Flüssigkeit bildet. Sie besitzt einen sauren, etwas herben Geschmack, keinen Geruch, und ist den vorhandenen Angaben zufolge nicht giftig. In allen ihren Eigenschaften zeigt sie das Verhalten einer starken Säure; sie zersetzt mit Leichtigkeit nicht nur die kohlensauren, sondern auch essigsaure, weinsaure und oxalsaure Salze, indem sie mit der Basis derselben ein Ferrocyanmetall bildet. Durch Luftzutritt und Wärme ist sie sehr leicht zersetzbar. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, absorbirt sie Sauerstoff, riecht nach Blausäure, färbt sich erst grünlich, dann bläulich, und verwandelt sich endlich ganz in eine blaue, dem Berlinerblau ähnliche oder damit identische Masse. Ist sie ganz trocken, so erleidet sie diese Veränderung ungleich langsamer. In einer sauerstofffreien Atmosphäre kann sie längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt werden, ohne merklich ihr Gewicht zu ändern. In einer nur wenig höheren Temperatur zersetzt sie sich aber rasch und vollständig in wasserfreie Blausäure und in Eisencyanür, welches als weifses, oder, bei nicht ganz ausgeschlossenem Luftzutritt, bläuliches Pulver zurückbleibt, und bei einer nicht weit über 100° liegenden Temperatur ebenfalls zersetzt wird. Bei rasch erhöhter Temperatur entwickelt sie zugleich etwas Cyanammonium. In wässeriger oder weingeistiger Lösung erleidet sie beim Kochen oder nach längerer Zeit sogar bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Zersetzung, wobei das Eisencyanür als weifser oder bläulicher Niederschlag ausgeschieden wird. Beim Schütteln ihrer Lösung mit Quecksilberoxyd entsteht Cyanquecksilber, indem wahrscheinlich Eisencyanür sich ausscheidet. Die trockene Säure wird von concentrirter Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, die nicht nach Blausäure riecht, und beim Stehen an der Luft durch Anziehung von Wasser eine weifse, nicht krystallinische Masse absetzt, die nach Berzelius eine Verbindung ven Schwefelsäure und Ferrocyanwasserstoffsäure ist. *Schn.*

Festigkeit s. **Aggregat** und **Cohäsion**. Bd. I. S. 155 und Bd. II. S. 328.

Fettbol s. **Bol**. Bd. I. S. 910.

Fettbildung. Die meisten von den zur Nahrung für Menschen und Thiere verwendbaren Vegetabilien enthalten Fette, welche zum gröfsten Theil mit den im thierischen Organismus vorkommenden übereinstimmen. Die Quantität derselben in den Pflanzen ist jedoch

in der Regel nur gering, weshalb die Frage, welche man in neuerer Zeit aufstellte und zu beantworten suchte, ob die Pflanzenfette die alleinige Quelle der in den Thieren vorkommenden Fette ausmachen oder ob noch andere Stoffe zur Fettbildung dienen können, vollkommen gerechtfertigt erscheint. Dieselbe ist nicht allein von rein wissenschaftlichem Interesse, sondern sie hat auch praktische Bedeutung, einestheils für den Arzt, dem die abnorme Fetterzeugung im menschlichen Körper nicht selten einen Gegenstand der Therapie ausmacht, anderntheils in Bezug auf die Viehmästung, die in manchen Gegenden ein nicht unwichtiger Industriezweig ist. Man hat diese Frage in entgegengesetzter Weise beantwortet. Während Dumas, Boussingault, Payen u. A. alles in den Thieren vorkommende Fett als von den Pflanzen herrührend betrachteten, suchte Liebig die Haltlosigkeit dieser Ansicht zu beweisen und die Nothwendigkeit der Umwandlung anderer Stoffe in Fett darzuthun. Die Experimente, welche zur Erledigung dieser Streitfrage während der letzten Jahre in grofser Anzahl angestellt wurden, haben diesen Gegenstand in ein klares Licht gestellt und es unterliegt keinem Zweifel mehr, dass aufser den Fetten des Pflanzenreichs auch noch andere stickstofflose Materien zur Fettbildung verwandt werden können.

Von grofser Wichtigkeit für den vorliegenden Gegenstand ist zunächst die von Gundlach[1]) nachgewiesene Thatsache, dass Bienen, welche mit einer Auflösung von Candiszucker gefüttert werden, Wachs produciren, eine Substanz, die den Fetten sehr nahe steht und leicht in diese übergeführt werden kann.

Directe Versuche, durch welche man die Frage über Fettbildung zu entscheiden suchte, wurden in der Weise angestellt, dass man die aus den Nahrungsstoffen mit Aether ausziehbaren Substanzen bestimmte, sodann die in einem bestimmten Zeitraume aufgenommene Nahrung und die bis zu Ende dieser Zeit erfolgte Gewichtszunahme des Thieres in Rechnung brachte.

Die Experimente mit Maisfütterung, durch welche Liebig die Entstehung von Fett aus Amylum beweisen wollte, während Dumas auf diesem Wege zu ganz anderen Resultaten gelangte, liefsen die Sache unentschieden, weil die Menge von Fett, welche verschiedene Maisarten enthalten, sehr wechselnd ist. Der von Liebig angewandte Mais enthielt nur $^1/_{10}$ Proc., der von Dumas gebrauchte dagegen 9 Proc. Aufserdem wurde hierbei der Fehler begangen, dass man alle durch Aether extrahirbaren Stoffe für Fette ansah, die bei der Verdauung aufgenommen werden könnten, die Excremente aber in Bezug auf die Menge der etwa mit ihnen abgehenden Substanzen dieser Art nicht untersuchte.

Spätere Versuche, bei denen Liebig diesen letzteren Punkt berücksichtigte, fielen weit entscheidender aus. Derselbe wies durch eine grofse Reihe von Analysen nach, dass die Substanzen, welche vorzugsweise zur Mästung des Viehes angewandt werden, wie alle Mehlstoffe, Erbsen, Bohnen, Kartoffeln, Getreide, Reis sehr wenig oder gar kein Fett enthalten. Reis enthält z. B. 0,13 — 0,25 Proc., Erbsen 1,20 — 2,1, Bohnen 0,70, ausgepresste Rüben 0,67, trockene Kartoffeln 3,05 Proc. an in Aether löslichen Bestandtheilen. Verzehrt also ein Thier z. B. 1000 Pfund eines jener Stoffe, so empfängt es damit nicht mehr,

[1]) Naturgeschichte der Bienen. Cassel, 1842.

als respective 13—25, 12,7, 61½, 30 Pfund Fett, eine Quantität, welche keineswegs derjenigen entspricht, welche Thiere daraus produciren können. Nach Liebig bedürfen drei Schweine zur vollkommenen Mästung in 13 Wochen 1000 Pfund Erbsen und 6825 Pfund gekochte Kartoffeln, welche 1638 Pfund trockenen Kartoffeln gleichkommen. In jener Quantität Erbsen sind 21 Pfund, in den Kartoffeln 5 Pfund, zusammen 26 Pfund Fett enthalten. Ein gemästetes Schwein giebt im Mittel 50 bis 55 Pfund Fett, also drei 150—165 Pfund. Vor der Mästung hat ein Schwein ungefähr 18 Pfund Fett, also drei 54 Pfund. Rechnet man hierzu die 26 Pfund, welche die Nahrungsmittel enthalten, so hat man 80 Pfund; diese von 150—165 Pfund abgezogen, bleiben 70 bis 85 Pfund Fett, welche in den drei Schweinen aus Amylum und ähnlichen Stoffen gebildet seyn müssen.

Aufserdem wies Liebig nach, dass die durch Aether aus dem Futter der Kühe extrahirbare Substanz, *Cerosie* nach Dumas, welche nach der Ansicht der französischen Forscher in Folge einer Oxydation während des Circulirens mit dem Blute in Stearinsäure und in Margarinsäure umgewandelt werden sollte, unverändert in den Excrementen sich wiederfindet, woraus sich ergiebt, dass alle Butter aus dem Amylum und analogen Bestandtheilen der Nahrungsmittel gebildet wird. Eine Kuh frisst ungefähr 7½ Kilogramm Heu. Dieses enthält 1,56 Proc., also 116 Grm. Fett, aufserdem 15 Kilogramm Kartoffeln mit 10 Grm. Fett, zusammen also 126 Grm. Die Excremente einer Kuh wiegen 4000 Grm. und enthalten 3,119 Proc. oder 125 Grm. Fett. Dies ist gerade die Menge des in dem verzehrten Heu und den Kartoffeln enthaltenen Fettes.

Die Versuche mit Pferden, durch welche Payen die Liebig'sche Arbeit widerlegen wollte, beweisen nur, dass auch Fett im thierischen Organismus verbraucht werden könne, stofsen aber keineswegs die Beweise für die Fettbildung aus Amylaceis um.

Andere Nachweisungen für die Fettbildung aus Kohlehydraten liefern die Erfahrungen, dass die Neger zur Zeit des Einsammelns von Zuckerrohr und Gummi, wo sie hauptsächlich von diesen Substanzen sich nähren, sehr fett werden, ferner das Fettwerden nach Alkoholgenuss u. s. w.

Die Entdeckung von Pelouze und Gélis, dass Zuckerlösungen mit Zusatz von etwas Käse und einer hinreichenden Menge von Kreide bei einer Temperatur von 25—30° R. sich selbst überlassen, unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoff Buttersäure bilden, liefert einen Anhaltspunkt über die Art, auf welche möglicher Weise die Amylacea in Fett sich umwandeln können. Jedoch bleibt diese Frage noch ein Gegenstand fernerer Forschung[1]). *F.*

Fette. Unter dem Namen der Fette oder fetten Körper begreift man im Allgemeinen die Verbindungen gewisser organischen Säuren mit dem Oxyde eines organischen Radicals, des Lipyls. Weder dies Radical, noch das Oxyd hat bis jetzt isolirt dargestellt werden können, da es bei seiner Abscheidung von den Säuren stets Wasser aufnimmt und sich in

---

[1]) Vergl. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV.; Compt. rend. 6 Mars 1843, p. 552; Compt. rend. 13 Févr. 1843, p. 345; ibid. 13 Mars 1843, p. 568. Ann. des Sc. natur. Mai et Juin 1843.

einen neuen Körper, das Glycerin, verwandelt. Berzelius rechnet die Fette zu den Haliden (s. d.). Sowohl in dem Thier-, wie in dem Pflanzenreiche sind die fetten Körper sehr häufig anzutreffen. In dem Wallrath kennen wir die Verbindung einer fetten Säure mit einem anderen basischen Oxyde, dem des Cetyl genannten Radicals. Einige zählen auch noch die Wachsarten zu den fetten Körpern.

Vorzugsweise reich an Fett sind bei den Pflanzen meistens nur die Samen und in diesen die Samenlappen, während es in der Radicula und Plumula fehlt; namentlich enthalten die Samen der Cruciferen (Raps, Senf, Kohl), der Urticeen (Hanf), der Papaveraceen (Mohn), der Juglanden (Wallnüsse), der Amygdaleen (Mandeln) u. s. w. viel Oel, bisweilen findet es sich auch in grofser Menge in dem die Samen umgebenden Fleische bei den Oleraceen (Oliven), selten in Wurzeln (*Cyperus esculentus*). Es befindet sich in eigenen kleinen Zellen eingeschlossen und wird meistens gewonnen, indem man die zerriebenen Samen einem starken Drucke unterwirft. Manche in den Pflanzen vorkommenden Fette sind aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, z. B. die Cacaobutter, das Cocosnussöl u. s. w.; solche kann man dann nur durch Pressen in erwärmtem Zustande erhalten. Bisweilen pflegt man auch die flüssiges Oel enthaltenden Samen vor dem Pressen zu erhitzen, oder sie doch zwischen stark erhitzten Platten zu pressen, besonders dann, wenn man die kalt bereits ausgepressten Samen, um möglichst vollkommen das Oel zu erhalten, noch einmal presst, wobei sie gewöhnlich mit etwas Wasser angefeuchtet, erwärmt werden. Je geringeren Druck man bei dem Pressen anwendet, desto weniger werden die Oele durch zugleich mit ausfliefsende Pflanzensäfte, die Schleim, Eiweifs u. s. w. enthalten, verunreinigt, Substanzen, die sich erst nach langem Lagern und auch dann oft nur unvollständig absetzen und leicht ein Verderben der Oele bewirken. Werden die Samen vorher im Wasserbade oder durch Dampf erwärmt, so coagulirt das Eiweifs, ein Theil des Wassergehaltes verdampft und es kann nur wenig Schleim ausfliefsen, während das Oel um so flüssiger bei geringerem Drucke gewonnen wird. Man erhält auf diese Weise das schönste Oel und die gröfste Ausbeute.

Bei den Thieren findet sich das Fett in der gröfsten Menge in dem Zellgewebe abgelagert, worin es als kleine, dem Stärkemehl ähnliche, Körnchen enthalten ist; aber auch die Muskeln jedes wohlgenährten warmblütigen Thieres sind davon durchzogen und selbst in den meisten Flüssigkeiten des Thierkörpers wird es gefunden. Die Fette der verschiedenen Arten und Classen der Thiere sind nicht identisch, so wenig wie die Oele der verschiedenen Pflanzengattungen. Namentlich unterscheiden sie sich schon in Betreff ihrer Consistenz oft wesentlich. Während die meisten Pflanzenfette bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, ist bei den Thieren gerade das Umgekehrte die Regel; diese enthalten der grofsen Mehrzahl nach bei gewöhnlicher Temperatur feste Fette. Das Fett der Menschen und der Raubthiere ist weich und wird im gewöhnlichen Leben Schmalz genannt, das Fett der Wiederkäuer ist härter und wird mit dem Namen Talg belegt; bei vielen Fischen und Amphibien finden wir dagegen flüssiges Fett vor.

Um das Fett von dem Zellgewebe zu trennen, pflegt man es auszuschmelzen. Oft wird nur das in Stücke zerschnittene Zellgewebe über freiem Feuer ausgebraten, das Zellgewebe zieht sich zusammen, zerreifst

und es erhärtet ebenso der umgebende Schleim, die einzelnen Zellen zerplatzen und das Fett läuft aus. Es gelingt dies aber erst bei einer ziemlich gesteigerten Temperatur, wobei die eingemengten Substanzen sich bräunen und dem Fett leicht eine gelbe Färbung ertheilen. Es ist besser, das Zellgewebe in einem Mörser, im Grofsen zwischen Mühlsteinen, zu zerreifsen. Alsdann lässt sich das Fett schon im Wasserbade oder durch hineingeleiteten Wasserdampf ausschmelzen, was noch leichter gelingt, wenn man durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder noch besser von Alaun den Schleim und das Zellgewebe gewissermafsen coagulirt und nachher die Fette auf reinem Wasser mehrmals umschmilzt, wodurch alle aus dem Schleim und den Säften herrührenden Salze und andere Bestandtheile entfernt werden. Die reinen Fette sowohl des Pflanzen- wie des Thierreichs, die Talgarten so wenig wie die Schmalze und Oele, sind nicht Verbindungen blofs einer fetten Säure mit dem obengenannten Lipyloxyd, sondern sie enthalten sämmtlich mindestens ein festes und ein flüssiges Fett, d. i. die Verbindung einer festen wie einer flüssigen fetten Säure mit dem Lipyloxyd. Diese Verbindungen haben ähnliche Consistenz wie die in ihnen enthaltenen Säuren, sind nur etwas leichter schmelzbar. Manche Fette des verschiedensten Ursprungs unterscheiden sich lediglich im reinen Zustande von einander durch die relativen Mengen der gleichen festen und flüssigen Verbindungen, die sie enthalten, z. B. das Olivenöl und Menschenfett; andere enthalten zwar dasselbe feste Fett, wie diese, aber eine in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften wesentlich verschiedene flüssige Säure in Verbindung mit dem Lipyloxyd. Bei wieder anderen, z. B. dem Palmöl, dem Cocosnussöl ist die feste Säure jedenfalls, vielleicht auch die flüssige, eine andere, als bei den früher genannten. Im Allgemeinen hat man die bei gewöhnlicher Temperatur festen Verbindungen Stearine, die flüssigen Oleïne genannt. Speciell versteht man aber unter Stearin, stearinsaurem Lipyloxyd, die Verbindung einer bestimmten, genau gekannten festen Säure, die in vielen Thierfetten, namentlich dem der Wiederkäuer, enthalten ist, unter Oleïn oder Elaïn, oleïn- oder elaïnsaurem Lipyloxyd aber die flüssige Verbindung, welche in einer grofsen Menge von Thierfetten, wie in sehr vielen Pflanzenölen vorkommt, und in beiden die nämliche chemische Zusammensetzung besitzt. Eine Reihe von Pflanzenölen aber enthält eine andere Oelsäure, man nennt diese bisweilen Oleïnsäure; sie besitzt die Eigenschaft, an der Luft zu einem zähen festen Körper auszutrocknen, während sich die gewöhnliche Oelsäure nur zu einer schmierigen fetten Substanz verdickt. Man hat daher die Oele, welche die erstere enthalten, trocknende, die anderen die eigentlich fetten Oele genannt. Eine zweite Verbindung einer festen fetten Säure mit Lipyloxyd, die bald mit Stearin gemengt, bald mit dem Oleïn allein die Fette ausmacht, hat man Margarin und die Säure Margarinsäure genannt; sie ist nächst der Oelsäure die verbreitetste fette Säure. Sie findet sich als fester Bestandtheil zugleich mit Stearinsäure in dem Ochsentalg, also in den Talgarten, ohne diese in vielen Schmalzarten und vielen fetten und trocknenden Oelen. Die reinen Verbindungen der genannten Körper sind geruchlos, aber die meisten rohen Fette, sowohl aus dem Pflanzen- wie aus dem Thierreich, besitzen eigenthümlichen Geruch, an dem man dieselben von einander unterscheiden kann; bei einigen rührt er von beigemengtem ätherischen Oele her, z. B. bei der Muskatbutter, bei anderen von Lipyloxyd-

verbindungen mit flüchtigen Säuren, z. B. der Capron- oder Hircinsäure u. dergl. im Hammeltalg; bei anderen, wie bei dem Leinöl, ist die riechende Substanz von nicht näher gekannten Beimengungen abhängig.

Dem Gefühle geben sich die Fette durch eine eigenthümliche Schlüpfrigkeit kund; in Wasser sind sie sämmtlich unlöslich, die meisten, mit Ausnahme des Ricinusöles, auch in Weingeist nur sehr unbedeutend löslich, aber von Aether werden sie leicht gelöst. Daher pflegt man Substanzen, die wenig Oel enthalten, so dass man es durch Pressen nicht erhalten kann, oder die man völlig davon befreien will, mit Aether zu extrahiren. Auch in ätherischen Oelen, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Holzgeist lösen sie sich mit Leichtigkeit auf. Sie sind sehr wasserstoff- und kohlenstoffreiche Körper. Von letzterem enthalten sie 70 — 80 Proc., Stickstoff aber keinen. Alle Fette haben ein geringeres specifisches Gewicht als Wasser, zwischen 0,91 und 0,93 bei 15° C., schwimmen daher auf demselben. Sie verursachen auf Papier oder Zeugen Flecke, indem sie sich zwischen die feinen Fasern ziehen und dadurch dieselben bis zu einem gewissen Grade durchscheinend machen. Die Flecken verschwinden weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen. Wenn angefeuchteter Thon darauf trocknet, so saugt er das Fett in seine Poren ein und zieht es aus den Zeugen und Papieren. Aehnliches bewirkt gepulverter Talk, den man auf die Flecken legt und durch ein warmes Eisen, das man darauf stellt, erhitzt. Schwefel und Phosphor sind darin löslich. 1 Thl. Phosphor löst sich in 26 Thln. kaltem Oel, in der Wärme ist er löslicher, krystallisirt aber beim Erkalten wieder heraus. Er ertheilt diesen Lösungen die Eigenschaft, im Dunkeln zu leuchten; die geringste Menge ätherischen Oeles vernichtet diese Eigenschaft. Nur die Einwirkung des Schwefels auf Leinöl bei erhöhter Temperatur bis zu 260° ist genauer bekannt. Es löst sich 1 Thl. Schwefel schon in 4 Thln. Leinöl unter starkem Aufschäumen zu einer rothbraunen, dickflüssigen, unangenehm riechenden Masse. Neben viel Schwefelwasserstoff geht ein knoblauchartig riechendes Oel über, das von seinem Entdecker, Anderson, Schwefelodmyl genannt ist; in der Retorte bleibt ein zäher Rückstand, wenn nicht zu lange erhitzt wird, der als Corpus für den Schwefelbalsam (eine Lösung dieses Rückstandes in Terpenthinöl) in den Apotheken officinell ist. Wird blofs zum Glühen erhitzt, so soll nach Radip und Harff ein nach der Formel C_3S zusammengesetzter Schwefelkohlenstoff zurückbleiben. Aether zieht aus der geglühten Masse einen in schwarzen Blättchen krystallisirenden Körper aus. Es soll sich bei dieser Destillation aus Oelsäure Margarinsäure bilden. Die Fette dehnen sich im flüssigen Zustande durch jede Temperaturerhöhung von 1° C. um $\frac{1}{1200}$ — $\frac{1}{1000}$ ihres Volumens aus, so dass sie bei 300° also ungefähr $\frac{1}{4}$ mehr Raum einnehmen, als bei 0°. Die Fette phosphoresciren im Dunkeln schon bei einiger Temperaturerhöhung, die eigentlich fetten Oele und Fette erst bei 170 — 250° C., die trocknenden Oele aber schon zwischen 100 und 115° C.

Kein Fett kann ohne Zersetzung destillirt werden, denn obgleich dieselben bei einer stark erhöhten Temperatur von 300° zu sieden scheinen, so sind die entweichenden Dämpfe doch nicht die der unzersetzten Oele, sondern die der entstandenen Zersetzungsproducte, die je nach

der angewandten Temperatur, sowie je nach der Menge und Art der verschiedenen fetten Säuren, welche darin enthalten sind, sehr variiren.

Das Lipyloxyd wird zuerst zerlegt, es bildet sich ein überaus flüchtiger, die Augen heftig zum Thränen reizender, bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger Körper, Akrol oder Akroleïn genannt. Hierdurch ist es leicht zu untersuchen, ob ein fettähnlicher Körper wirklich Fett, also eine Verbindung von Lipyloxyd sey oder nicht; denn die geringste Menge von Lipyloxyd macht sich durch den furchtbar scharfen Geruch des Akrols deutlich bemerkbar. Die Oelsäure wird ebenfalls zum gröfsten Theile zerlegt, nur wenig destillirt unverändert über; aus ihr bildet sich die sogenannte Fettsäure und eine Reihe dem Doppelt-Kohlenwasserstoffgas procentisch gleich zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe, durch ihre Siedepunkte und das specifische Gewicht ihrer Dämpfe verschieden, aber nicht alle von einander trennbar. Wenn Stearinsäure vorhanden, so zerfällt diese in Margarinsäure und ebenfalls in mehrere Kohlenwasserstoffverbindungen und selbst die Margarinsäure destillirt nicht ganz unzersetzt über, obwohl ein grofser Theil derselben in dem Destillate gefunden wird. Die entstandene Fettsäure kann durch Kochen mit Wasser ausgezogen werden. Von Mehreren wird behauptet, dass auch die reine Oelsäure bei der Destillation eine gewisse Menge von Margarinsäure liefere. Die Zusammensetzung beider Säuren und die Bildung einer kleinen Menge von Kohlensäure bei der Destillation widerspricht diesem nicht, wenn aber als Beweis nur angeführt wird, dass die Destillationsproducte flüssiger Oele beim Abkühlen bis zur gewöhnlichen Temperatur theilweise erstarren, so ist einerseits zu bedenken, dass nur wenig Margarinsäure zersetzt wird, ein grofser Theil der Oelsäure aber theils als flüchtiges Product entweicht, anderentheils nicht mehr Oleïn ist, als solches aber eine bedeutende Menge Margarin auch bei gewöhnlicher Temperatur lösen konnte, sondern zu flüssigem Kohlenwasserstoff condensirt worden ist, der sehr viel weniger Margarinsäure löst, als das Oleïn Margarin. Die festen Fette liefern weniger harte Destillationsproducte, als sie selbst waren, z. Th., weil sich ihre Säuren theilweise zerlegen und flüssige Kohlenwasserstoffe geben, z. Th., weil der eingemengte Kohlenwasserstoff sich nicht in jedem Verhältniss mit der Margarinsäure mischt, wie das Oleïn mit Margarin und Stearin, sondern als Flüssigkeit zwischen den einzelnen Säurekrystallen lagert und eine Beweglichkeit derselben bedingt, die das Destillationsproduct viel weicher erscheinen lässt.

Lässt man die fetten Substanzen von Ziegelmehl einsaugen und erhitzt dann rasch, so unterliegen sie einer höheren Temperatur als bei der Destillation, liefern viel gasförmigen Doppelt-Kohlenwasserstoff und braune dickflüssige paraffin-, eupion-, kreosothaltige Producte, die in der Thierarzneikunde unter dem Namen Philosophenöl (*Ol. Philosophorum*) verwandt werden.

Leitet man Dämpfe von fetten Körpern durch glühende Röhren oder lässt man sie im flüssigen Zustande auf glühende Körper fallen, so zersetzen sie sich unter Zurücklassung eines sehr geringen Rückstandes in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe; letztere sind theils gasförmig, theils sehr schwer, theils leichter zu Flüssigkeiten condensirbar. Je höher die Temperatur, desto mehr gasförmige Producte mit geringerem Kohlenstoffgehalt werden gebildet, je niedriger die Hitze, desto schwererflüchtige kohlenstoffreichere Destillate werden erhalten. Hierauf

gründet sich die Oelgasbereitung zu Zwecken der Beleuchtung (siehe Gasbeleuchtung).

Wenn die ausgepressten oder ausgelassenen Fette der Luft ausgesetzt sind, so absorbiren dieselben Sauerstoff. Anfangs wenig, später immer rascher und mehr. Einige Oele, die sogenannten trocknenden, überziehen sich dabei mit einer Haut und widerstehen dadurch länger dem Einfluss der Luft, die anderen Oele und Fette werden etwas zähe, dick, schmierig, erhalten einen unangenehmen Geruch, reagiren sauer und schmecken scharf und kratzend. Dies ist namentlich der Fall, wenn die Oele viel Schleim, Eiweiſs und dergleichen Materien aus den Stoffen, woraus sie erhalten wurden, in sich aufgenommen haben. Es scheint, als übertrüge sich die Zersetzung dieser Theile auf die Fette, es wird etwas Lipyloxyd als Glycerin frei, und erleidet eine weitere Zersetzung; zugleich findet sich freie Oelsäure. Durch Schütteln der Oele mit heiſsem Wasser, in dem etwas Magnesiahydrat vertheilt ist, kann man ihnen diesen Zustand, den man das Ranzigwerden nennt, wieder benehmen. Wenn das Oel sehr vertheilt der Luft dargeboten wird, wie dies der Fall ist, wenn z. B. Wolle oder Baumwolle zum Abwischen desselben benutzt wurde, so kann die Sauerstoffaufnahme so rasch stattfinden, dass die Temperatur sich bis zur Entzündung steigert. Es sind häufig Fabrikgebäude hierdurch entzündet und eingeäschert worden. In Massen lassen sich die Fette nur entzünden, wenn sie bis zu ihrem Zersetzungspunkt erhitzt sind, bewirkt man aber ihre Vertheilung durch Aufsaugen in Capillarröhrchen, so brennen sie, einmal entzündet fort, weil dann das brennende das nachsteigende bis zur nöthigen Temperatur erhitzen kann (Brennen in Dochten.)

Manche Säuren entziehen den fetten Säuren das Lipyloxyd ganz oder theilweise. Wird wenig Schwefelsäurehydrat, was sich in allen Verhältnissen bei gehörigem Vermeiden von Erwärmung mit den Fetten mischen lässt, z. B. mit Olivenöl gemengt, so entsteht Glycerin, welches sich mit Schwefelsäure zu Glycerinschwefelsäure verbindet, und die fetten Säuren werden in Freiheit gesetzt. Mischt man aber vorsichtig das Oel mit seinem halben Volumen Schwefelsäurehydrat, so verbinden sich auch die fetten Säuren mit Schwefelsäure zu Körpern, die durch die Einwirkung von Wasser zerlegt werden, alle Schwefelsäure an dasselbe abgeben, in der Kälte allmälig, im Sieden sogleich, aber nicht etwa Margarin- und Oelsäure zurücklassen, sondern die Entstehung von fünf neuen Säuren, der Metamargarin-, der Hydromargaritin-, der Hydromargarin-, der Metoleïn- und der Hydroleïnsäure veranlassen (Fremy).

Auf der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Fette beruht theilweise ihre Anwendung zur Reinigung derselben. Die durch Pressen mit den Samen erhaltenen Oele sind nie frei von Eiweiſs und Schleim. Bei Verwendung zur Beleuchtung mit Lampen verursachen sowohl diese Substanzen, wie auch das Lipyloxyd, den Absatz harter geschmolzener Kohle im Dochte, wodurch derselbe weniger fähig zum Aufsaugen des Oeles und verkohlt wird. Ein mäſsiger Zusatz von Schwefelsäure coagulirt die beigemengten Substanzen und erzeugt in Wasser lösliche Glycerinschwefelsäure. Durch Schütteln mit Wasser, zuletzt mit Kalkwasser und nachheriges Filtriren wird solches mit Schwefelsäure behandeltes Oel daher zum Brennen tauglicher und dünnflüssiger. Wendet man dagegen zu viel Schwefelsäure an, so bilden sich die

ebengenannten Säuren, die sehr dünnflüssig und weniger kohlenstoffhaltig als Oel- und Margarinsäure sind, schneller verbrennen und weniger Licht geben.

Auch bei dem Ausschmelzen der Talgarten aus dem thierischen Zellgewebe muss man mit der Anwendung der Schwefelsäure vorsichtig seyn, eine gröfsere Menge Schwefelsäure erleichtert zwar das Ausschmelzen, man erhält aber erfahrungsmäfsig leichtflüssigeren Talg, was für die Lichtfabrikation sehr unangenehm ist, und offenbar von der Bildung von Hydromargarinsäure u. s. w. herrührt.

Um für die Lichtfabrikation möglichst harten Talg zu erhalten, der auch noch bei ziemlich warmem Wetter gegossen werden kann und doch gut aus den Formen geht, pflegt man den geschmolzenen Talg recht langsam abkühlen zu lassen; Stearin und Margarin scheiden sich dann in deutlicheren Krystallen ab, und man kann bei einer Temperatur von 20 — 25° einen grofsen Theil des Oleïns durch Pressen entfernen, was sehr gut zur Seife verwendbar ist. Man erhält dabei nicht nur einen Talg, der fast zu jeder Jahreszeit zu Lichten verarbeitet werden kann, sondern diese sind auch härter, weniger schmelzbar und weifser, da das Oleïn stets ziemlich gelb gefärbt ist, Stearin und Margarin aber vollkommen weifs sind. Solche Lichte werden unter dem Namen Stearinlichte, wohl zu unterscheiden von den Stearinsäurelichten, verkauft.

Verdünnte Salpetersäure wirkt zuerst ähnlich auf die Oele, wie Schwefelsäure, sie macht einen Theil des Glycerins frei; concentrirte Säure aber erhitzt sich sehr stark damit, sie schäumen heftig auf und bisweilen soll sogar Entzündung eintreten. Es entsteht dabei eine grofse Menge von Oxydationsproducten, flüchtigere und weniger flüchtige Säuren, die bei den fetten Säuren im Allgemeinen und bei den einzelnen fetten Säuren, der Oelsäure und der Margarinsäure, specieller angeführt werden sollen.

Die salpetrige Säure bringt eine ganz eigenthümliche Veränderung des Oleïns, der fetten Oele und Fettarten hervor. Das Oleïn der trocknenden Oele erleidet diese Umwandlung nicht. Ohne das Oleïn seines Gehaltes an Lipyloxyd zu berauben, verändert sie dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur in einen festen Körper, der Elaidin genannt wird, und die daraus dargestellte Säure ist ebenfalls nicht mehr flüssig wie die Oelsäure, sondern fest. Die analytische Untersuchung hat endlich bewiesen, dass die Zusammensetzung beider identisch ist. Es ist noch nicht hinreichend erklärt, in welcher Weise eigentlich die geringe Menge salpetriger Säure diese Wirkung äufsern kann, und wie diese Umänderung zu betrachten ist. Auffallend ist es, dass schweflige Säure eine gleiche Veränderung, wenn auch viel langsamer, bewirkt; Stearin und Margarin erleiden diese Veränderung nicht.

Durch die Salzbilber Jod, Brom und Chlor werden die Fette heftig angegriffen; diese Körper scheinen unter Wasserstoffausscheidung in ihre Zusammensetzung einzugehen und neue Substanzen zu bilden, die jedoch nicht näher gekannt sind. Die gefärbten Fette können deshalb aber nicht durch Chlor gebleicht werden.

Die Salzbasen zerlegen die Verbindung der fetten Säuren mit dem Lipyloxyd und vereinigen sich mit der Stearin-, Margarin- und Oelsäure, und allen anderen fetten Säuren zu Salzen, welche man Seifen nennt, wenn die Basis ein Alkali, Pflaster, wenn sie Bleioxyd ist; das Lipyloxyd scheidet

sich dabei ab, indem sich zwei Aequivalente desselben mit 3 Aeq. Wasser zu Glycerin oder Oelsüfs verbinden (Weiteres s. Seife und fette Säuren). Kaustisches Ammoniak bringt dieselbe Zersetzung, nur nach sehr langer Zeit hervor, aber es vereinigt sich sogleich mit dem Oele zu einer dicken milchigen Flüssigkeit, die den Namen *Linimentum volatile*, flüchtiges Liniment, in den Apotheken führt. Kohlensaure fixe Alkalien bilden ähnliche milchige Flüssigkeiten, aus denen aber verdünnte Säuren das Fett unverändert abscheiden. Kochsalz, basische Kupfersalze werden von den Fetten, ohne Veränderung zu bewirken, gelöst. Chlorphosphor, Chlorschwefel, Chlorarsen, Schwefelkohlenstoff sollen sich mit denselben verbinden. Die dabei stattfindenden Zersetzungen sind nicht näher gekannt.

Die Zahl der verschiedenen Fette, die sich in dem Thier- und Pflanzenreiche finden, ist unendlich grofs, fast jedes Genus besitzt ein Fett, das sich entweder durch seine Consistenz, durch seinen Geruch, Farbe u. s. w. von dem anderer Genera unterscheidet; zum grofsen Theil bestehen diese Verschiedenheiten, wie schon oben angeführt, dem Wesen nach nur in der verschiedenen quantitativen Mengung der flüssigen und festen Antheile, und sind nur durch kleine unwesentliche Beimengungen, Farbstoffe, geringe Mengen flüchtiger Verbindungen, die als unwesentlich für das Fett zu betrachten sind, hervorgebracht, zum Theil aber sind in der That ihrer Zusammensetzung nach sehr verschiedene, sowohl feste als flüssige Fette bereits aufgefunden. Viele sind noch nicht näher untersucht. Es soll hier eine Zusammenstellung der wichtigsten und einigermafsen näher gekannten Fettarten folgen, und zwar unter Beibehaltung der üblichen Abtheilung in trocknende Oele, fette Oele, feste Fette, 1) des Pflanzenreiches und 2) des Thierreiches. In dem Thierreiche kommen trocknende Oele nicht vor.

a) Trocknende Oele.

Ihre allgemeinen Eigenschaften sind bereits angegeben. Sie unterscheiden sich von den übrigen Oelen namentlich durch die Eigenschaft, in dünnen Lagen an der Luft zu einer festen zähen Masse auszutrocknen, die in ihnen enthaltene Oelsäure hat eine andere Zusammensetzung, als die der übrigen Fette, und wird Oleinsäure genannt, sie liefert bei der Oxydation mittelst Salpetersäure nur Korksäure und Pimelinsäure und nicht die vielen anderen, Adipin-, Lipin- u. s. w. Säuren, wie die Oelsäure der fetten Oele. Sie bildet mit salpetriger Säure kein Elaidin. Das specifische Gewicht der trocknenden Oele ist etwas gröfser als das der anderen fetten Oele, sie werden weniger leicht ranzig, als diese, verseifen sich etwas schwieriger und werden durch starke Säuren heftiger angegriffen. Ihr Verhalten gegen die Wärme und gegen Bleioxyd, siehe Firnisse, gegen die Alkalien, siehe Seife.

Leinöl, *Ol. Lini, Huile de Lin,* in den Samen von *Linum usitatissimum* enthalten. Diese liefern im trockenen Zustande 20 — 22 Proc. an Oel, welches eine schöne gelbe Farbe besitzt, ziemlich dickflüssig ist, selbst bei einer starken Kälte nicht gesteht (nach Gusserow soll es bei — 16° gestehen, wenn diese Temperatur mehrere Tage anhält), und aufser der flüssigen Lipyloxydverbindung nur eine geringe Menge gewöhnliches Margarin (Sacc) enthält. Es löst sich schon in etwas mehr als seinem anderthalbfachen Gewichte Aether, in seinem vierzigfachen kalten und fünffachen siedenden absoluten Alkohols; sehr altes Leinöl löst sich weit leich-

ter in Alkohol. An der Luft trocknet das Leinöl zu einer zähen Masse, die, wenn sie vollständig ausgetrocknet ist, weder in Alkohol, Aether noch Wasser löslich ist, aber in allen etwas aufquillt, vornehmlich in Aether. Auch flüchtige und fette Oele vermögen diesen Körper nicht zu lösen, aber concentrirte Kalilauge nimmt ihn leicht auf, und Säuren scheiden daraus Oelsäure und eine theerartige Substanz. Ueber die Anfertigung von Leinölfirniss durch Kochen und mit Bleioxyd s. Firnisse. Schwefelsäure kann in etwas groſser Menge mit dem Leinöl nicht gemengt werden, ohne dass Schwärzung und Entwickelung von schwefliger Säure erfolgt. Mit salpetriger Säure behandelt, wird es roth und zähe, aber Elaidinsäure bildet sich nicht; leitet man schweflige Säure hinein, so wird es etwas heller, scheint sich aber anderweitig nicht zu verändern. Leinöl mit Kreide gemischt giebt den sogenannten Glaserkitt zum Einsetzen der Fensterscheiben.

Hanföl, *Ol. Cannabis*, *Huile de chenevis;* besonders in Russland wird aus den Samen von *Cannabis sativa,* der etwa 25 Proc. davon enthält, ein anfangs grünlichgelbes, später gelb werdendes Oel von scharfem Geruch aber mildem Geschmack gewonnen. Es wird vorzüglich zur Bereitung von Schmierseife verwandt. Gekocht liefert es einen guten Firniss. In kochendem Alkohol ist es leicht löslich, von kaltem bedarf es 30 Thle.; bei — 15^{0} soll es dick werden, bei — 27^{0} erstarren.

Mohnöl, *Ol. Papaveris*, *Huile d'oillet*, wird aus den Samen von *Papaver somniferum* erhalten. Es ist blassgelb, dünnflüssig, wohlschmeckend. Man erhält davon circa $^1/_3$ des Gewichtes der trockenen Samen bei kaltem, $^1/_2$ aber bei heiſsem Pressen. Es gesteht bei — 18^{0}, wird aber erst bei — 2^{0} und zwar nach Stunden flüssig; in 25 Thln. siedendem und 6 Thln. kaltem Alkohol ist es löslich und mit Aether in allen Verhältnissen mischbar. Mit $^1/_8$ seines Gewichtes Chlorkalk zusammengerieben, bildet es eine dicke seifenartige Mischung, die sich in der Ruhe nicht wieder klärt, mit einer Chlorkalklösung geschüttelt, wird es zähe, schwerflüssig und klebrig.

Nussöl, Wallnussöl, *Ol. nucum Juglandium*, *Huile de noix.* Die Nüsse von *Juglans regia* enthalten 50 Proc. eines frisch grünlichgelben, bald hellgelb werdenden Oeles von mildem Geschmack und Geruch, welches sich bei — 15^{0} verdickt und bei — $27{,}5^{0}$ zu einer weiſsen Masse gesteht. Es dient als Speiseöl, jedoch nur kurze Zeit nach dem Pressen, denn es nimmt bald einen unangenehmen Geruch an. Es trocknet noch leichter, als Leinöl und ist viel heller von Farbe, weshalb es zur Malerei oft verwandt wird; in allen diesen Benutzungen steht es dem Mohnöl nahe.

Crotonöl, *Ol. Crotonis,* in den Samen von *Croton Tiglium* ist eine reichliche Menge Oel enthalten, es soll 30 Proc. vom Gewichte der Samen betragen, wovon man die Hälfte durch Pressen der eingehüllten zerriebenen Samen zwischen heiſsen Eisenplatten, durch Kochen des Rückstandes mit Alkohol, Auspressen und Verdampfen des letzteren erhält. Das Oel ist honiggelb, riecht beinahe wie Jalappenharz. Es enthält auſser den fetten Säuren eine flüchtige Säure, Crotonsäure (Jatrophasäure) s. d., die in Wasser löslich ist, daher schon durch Kochen damit zum Theil daraus ausgezogen werden kann, vollständig aber, wenn das Oel mit Kali verseift und die fetten Säuren durch starke Säuren wieder abgeschieden werden. Von der Crotonsäure ist der brennende Entzündung erregende Geschmack sowie die heftig abführende Eigenschaft des Oeles

abhängig. Einige Tropfen innerlich eingenommen oder auch nur in der Magengegend eingerieben, bewirken starke Abführung.

Die Samen von *Jatropha multifida* liefern das Pinhoenöl oder Brechöl, die von *Jatropha Curcas* das *Ol. Cicinum seu Fici infernalis*, Oele, die dem Crotonöl sehr nahe kommen und gleiche Wirkung haben. Ob diese Oele mit vollem Rechte zu den trocknenden gerechnet werden, ist ungewiss.

Springkörneröl, aus den Samen von *Euphorbia Lathyris* erhalten, ist dem Crotonöl ähnlich, jedoch nicht ganz so scharf und wirkt minder heftig. Es ist blassgelb und flüssig.

Tabaksamenöl. Aus den Samen von *Nicotiana Tabacum* erhält man ein grünlichgelbes Oel, was wenig Geruch und einen milden Geschmack besitzt. Es ist klar, bleibt bei — 15° noch flüssig und enthält nichts von der Schärfe des Tabaks.

Tollkirschenöl. Aus den Samen von *Atropa Belladonna* wird ein mildeschmeckendes, wenig riechendes, kein Atropin enthaltendes Oel gewonnen. Jenes bleibt in den Oelkuchen, die daher als Viehfutter nicht zu gebrauchen sind. Man soll vorsichtig in den Oelmühlen zu Werke gehen müssen, damit die Arbeiter nicht durch die entwickelten Dämpfe belästigt und betäubt werden. Uebrigens benutzt man das Oel nicht nur zum Brennen, sondern auch ohne Nachtheil zum Essen.

Sonnenblumenöl, aus den Samen von *Helianthus annuus*, welche 15 Proc. davon liefern, ist angenehm von Geruch und Geschmack und zum Essen wie zum Brennen tauglich.

Kürbiskernöl (*Ol. Cucurbitae*) aus den Samen der *Cucurbita Pepo* u. s. w., ein gelbes, bisweilen braunrothes, dickflüssiges mildes Oel.

Madiaöl. Aus den Samen von *Madia sativa* wird durch Auspressen ein dickflüssiges, gelbes Oel von schwachem, aber eigenthümlichem Geruch und mildem Geschmack erhalten. Das specif. Gew. des rohen Oeles ist 0,935, das des gereinigten 0,928. Es absorbirt viel Sauerstoff, in 5 Monaten sein 150faches Volumen. Bei langem Aussetzen einer Temperatur von — 8° erstarrt es. Es soll ohne weitere Reinigung in Lampen gebrannt werden können, aber durch Reinigung mit Schwefelsäure, wo es sich beim Vermischen grünlich färbt, erhält man ein farbloses, sehr dünnflüssiges Oel. Es soll sich nach Riegel mit Chlor bleichen lassen (?), auch durch Salpetergas. Bleioxyd entfärbt es, indem sich ein pomeranzengelber Niederschlag bildet und das Oel sehr dick wird. Es verseift sich leicht; die abgeschiedenen Säuren sollen bei der Destillation keine Fettsäure liefern (Riegel und Luck), es müsste sonach das Madiaöl eine eigenthümliche Oelsäure enthalten.

Weintraubenkernöl. In Wein producirenden Gegenden werden hier und da aus den Weintrebern nach dem Pressen und Trocknen durch Schlagen und Sieben die Kerne getrennt, gemahlen und gepresst, wodurch man circa 10 Proc. eines etwas dicken, gelben, bald bräunlich werdenden Oeles erhält, von mildem Geschmack und wenig Geruch. Es wird nicht zur Nahrung verbraucht und soll sich schlecht zum Brennen eignen, wo es bei dem Reinigen einen Verlust von 15 Proc. erleidet. Uebrigens hat man berechnet, dass allein die bei der französischen Weinproduction abfallenden Samenkörner jährlich 11 Millionen Pfund Oel liefern können (Roy).

Tannensamenöl. Aus den Samen von *Pinus Abies*, *Pinus silve-*

stris, *Pinus Picea* wird im Schwarzwalde Oel geschlagen. Die beiden ersten Samen geben beinahe $\frac{1}{4}$ ihres Gewichtes an Oel von braungelber Farbe, schwach terpenthinartigem Geruch und harzigem Beigeschmack. Sie trocknen sehr schnell aus und verdienen gröfsere Beachtung für die Farb- und Firnissbereitung, als bisher geschieht. Das Oel von *Pinus Picea* lässt sich mit gleichen Theilen Alkohol zu einer klaren Flüssigkeit mischen, die sich bei gröfserem Alkoholzusatz trübt; 12 Thle. des letzteren lösen aber 1 Thl. Oel vollkommen auf, kochender Alkohol kann es in jedem Verhältniss lösen. Hat aber der Alkohol nur 0,87 specif. Gew., so löst er weder kalt noch kochend eine erhebliche Menge des Oeles.

Ricinusöl, *Ol. Ricini seu Palma Christi seu de Kerva*, Castoröl, dünnes Palmöl. Dieses als Purgirmittel vielfach angewandte Oel wird aus den Samen von *Ricinus communis* gewonnen entweder durch kaltes Auspressen, oder wie es in Amerika häufig geschieht, durch schwaches Rösten derselben, Zerstofsen und Auskochen mit Wasser, wobei sich das Oel obenauf sammelt; es wird abgenommen, durch Erwärmen von Wasser befreit und filtrirt. Man erhält circa 30 Proc. Oel (Walz), wenn man die Samen erst kalt presst, und dann noch einmal mit Alkohol befeuchtet. Es ist blassgelb, fast farblos, sehr dickflüssig. Sein specif. Gew. ist = 0,954, in der Kälte erstarrt es langsam. Frisch ist es geruchlos und von mildem Geschmack, an der Luft wird es aber bald ranzig, schmeckt dann scharf und anhaltend kratzend. Durch Schütteln mit Wasser und Magnesia lässt sich die Schärfe entfernen. In dünner Lage trocknet es langsam an der Luft aus.

Bussy und Lecanu fanden, dass das Ricinusöl bei seiner Verseifung drei Säuren liefert, erstens eine erst bei + 130⁰ schmelzende, von ihnen Margaritinsäure, von Berzelius Ricinstearinsäure genannte Säure in sehr geringer Menge, zweitens Ricinsäure bei + 22⁰ schmelzend und wie die vorhergehende schon in ihrem 3 fachen Gewichte Alkohol löslich, drittens die Elaïodinsäure, von Berzelius Ricinölsäure genannt, die übrig bleibt, wenn durch Abkühlung die beiden vorhergehenden Säuren abgeschieden sind. Wird das Ricinusöl bei 270⁰ destillirt, so bleibt eine nicht flüchtige, schwammig aufgeblähte, hellgelbe Substanz zurück, während etwas Akroleïn, Ricinsäure und Ricinölsäure nebst einem, Oenanthol genannten Producte übergehen. Destillirt man dieses Oel mit Wasser, so geht mit demselben das Akroleïn und das Oenanthol über, welches man durch Rectification rein erhält bei 155 bis 158⁰ siedend. Mit Salpetersäure erhält man aus dem Ricinusöl die von Tilley entdeckte Oenanthylsäure, dieselbe Säure bildet sich durch nicht vollendete Einwirkung der Salpetersäure auf Oenanthol. Salpetrige Säure färbt das Ricinusöl goldgelb, nach einiger Zeit erstarrt die ganze Masse, welche Palmin, von Berzelius Ricinelaidin genannt wird. Eine grofse Menge salpetriger Säure verlangsamt die Bildung des Palmins und wird zu viel hinzugefügt, so entsteht plötzlich eine Wärme- und Gasentwickelung, das Oel wird undurchsichtig und zähe. Die Ricinölsäure ist es, die eine der Elaidinsäure (der gewöhnlichen Oelsäure) entsprechende, aber wesentlich davon verschiedene Palmin- oder Ricinelaidinsäure genannte Säure liefert, und in gleichem unerklärlichen isomerischen Verhältniss zu stehen scheint.

Leitet man schweflige Säure durch das Ricinusöl, so wird es erst flüssiger und erstarrt nachher durch Palminbildung (?) ebenfalls.

b) Eigentliche fette Oele des Pflanzenreiches.

Sie unterscheiden sich von den vorhergehenden dadurch, dass sie an der Luft nie zu einem trockenen, zähen Firniss austrocknen, sie enthalten eine Oelsäure von anderer Constitution, liefern bei der Behandlung mit Salpetersäure eine sehr grofse Reihe von Oxydationsproducten, theils leicht mit Wasserdämpfen überdestillirbar, theils nicht flüchtige. Sie bilden mit salpetriger Säure behandelt Elaidin, und ihr specifisches Gewicht ist etwas geringer, als das der vorhergehenden Oele. Diese Angaben passen auf alle folgenden Classen.

Baum- oder Olivenöl, *Huile d'Olive*, das wichtigste von allen fetten Oelen sowohl in Bezug auf seine Verwendung als Nahrungsmittel, wie für die gesammte Technik, namentlich für die Fabrikation der sogenannten Marseiller Seife und das Färben der krapprothen Zeuge. Es wird gewonnen aus den reifen oder fast reifen Früchten der *Olea europaea*, den Oliven, in deren die Kerne umhüllendem Fleische es enthalten ist, entweder durch kaltes Auspressen; und dies so erhaltene, reinste, farbloseste, am wenigsten margarinhaltige Oel ist unter dem Namen Jungfernöl (*Huile de vierge*) bekannt; oder es wird der bei dem vorigen bleibende Rückstand mit kochendem Wasser angerührt und nochmals ausgepresst, wodurch man ein schleimreiches, auf Wasser schwimmendes Oel erhält, das sich schwer vollkommen klärt, leichter ranzig wird, und als ordinäres Baumöl in den Handel kommt. Ein sehr schlechtes Product, was kaum zu etwas Anderem als zur Seifenfabrikation tauglich ist, wird erhalten, wenn man die Oliven erst in Haufen geschichtet in Gährung übergehen lässt und dann presst, wie bisweilen der grofsen Ausbeute wegen geschieht.

Es ist blassgelb oder grünlichgelb, kann aber auch fast weifs erhalten werden, wenn man die Oliven bis in den März auf den Bäumen hängen lässt, oder wenn man es mit Thierkohle schüttelt, oder es längere Zeit in gläsernen Flaschen der Luft aussetzt. Es besitzt einen feinen aromatischen Geruch und Geschmack, dessen Reinheit den Preis gewöhnlich bestimmt. Sein specif. Gew. ist 0,91. Einige Grade über 0° scheidet sich eine feste Fettmasse aus, die eine chemische Verbindung von Margarin und Oleïn seyn soll. Auf die gewöhnliche Weise durch Verseifung und Krystallisiren aus Alkohol kann man leicht reine Margarinsäure daraus erhalten. Es wird seines hohen Preises wegen häufig mit wohlfeilen Oelen verfälscht, die sich entweder durch den Geruch erkennen lassen, oder wie Poutet vorschlug, dadurch, dass man mittelst salpetriger Säure die Elaidinbildung hervorruft. Beimischungen von trocknenden Oelen können dann daran erkannt werden, dass ein Theil flüssig bleibt und sich abgiefsen lässt. Aber selbst Mohnöl soll nach Lescalier durch salpetrige Säure verdickt werden, und die Prüfung ist deshalb nicht ganz zuverlässig. Rousseau hat zu dieser Prüfung ein eigenes Instrument erfunden, doch ist dieselbe weder leicht, noch zuverlässig. Am leichtesten soll beigemengtes Mohnöl daran erkannt werden, dass das Oel in einer halbgefüllten Flasche stark geschüttelt sich mit einem bleibenden gelben Schaum bedeckt, der auf dem reinen Oel nicht entsteht. Es soll ein schlechter Leiter für die Elektricität seyn.

Das Baumöl verändert sich langsam an der Luft, es dient daher als feines Schmiermittel. Die Uhrmacher pflegen es in kleinen verkork-

ten Flaschen, nachdem sie eine blanke Bleiplatte hineingestellt haben, der Sonne auszusetzen; dabei setzt sich an dem Blei eine weifse flockig schmierige Masse ab, von der das vollkommen farblose Oel abgegossen wird. Allmälig verdickt es sich aber auch an der Luft und scheint sich zu zersetzen, namentlich wenn es mit zweierlei Metall, Messing und Eisen, in Berührung ist, wo es die Bildung von Grünspan veranlasst.

Mandelöl, *Huile d'amande.* Wird aus den Früchten von *Amygdalus communis*, den Mandeln, sowohl den süfsen wie den bitteren, gewonnen, das beste durch kaltes Pressen; die Kuchen werden dann zerstofsen mit kaltem Wasser befeuchtet, und erhitzt nochmals gepresst. Bei bitteren Mandeln kann sich bei diesem letzten Verfahren leicht flüchtiges Bittermandelöl einmengen, was sich freilich leicht durch den Geruch zu erkennen geben würde, und welches für den Genuss schon in kleiner Menge schädlich seyn könnte, für die Seifen und Pomadenbereitung dagegen, wozu Mandelöl namentlich verwandt wird, nur erwünscht seyn kann. Heifs gepresste bittere Mandeln dürfen und können nicht zum Bittermandel-Oel oder -Wasser benutzt werden. Es ist hellgelb, dünnflüssig, besitzt ein spec. Gew. = 0,917. Es ist fast reines Oleïn, nur mit wenig Margarin gemengt. Es wird sehr leicht ranzig, und verliert dabei seine Farbe, besitzt aber im frischen Zustande wenig Geruch und einen sehr milden Geschmack. Es löst sich in seinem 25fachen Gewicht kalten und in seinen 6fachen Gewicht siedenden Alkohols. Gute süfse Mandeln liefern $1/3$—$2/5$ ihres Gewichtes an Oel, bittere jedoch nur $1/4$.

Pflaumenkernöl und Kirschkernöl, sind dem Mandelöl sehr ähnlich, selbst im Geschmack. Die Kerne sollen beinahe $1/3$ ihres Gewichtes an Oel geben.

Rapsöl, Kohlsaatöl, *Huile de Colza.* Wird aus *Brassica campestris var. oleifera* gewonnen; die Samen geben $2/5$ ihres Gewichtes an einem hellen dünnflüssigen Oele, welches schon ohne weitere Reinigung in Lampen gebrannt werden kann, sein specif. Gew. ist 0,913. *Brassica rapa et napus* liefern das sogenannte Rübsen- oder Rüböl (*Huile de navette*), was einen stärkeren eigenthümlichen Geruch besitzt; sein specif. Gew. ist 0,913 kalt und 0,919 warm geschlagen. Es wird mit Schwefelsäure gereinigt, vorzüglich als Brennöl benutzt, die Seife behält den unangenehmen Geruch des Oeles. Diese Oele enthalten ebenfalls wenig Margarin.

Senföl, *Huile de moutarde.* Sowohl aus den Samen des schwarzen wie des weifsen Senfs (*Sinapis nigra et alba*) wird ziemlich häufig fettes Oel gepresst; ersterer liefert nicht einmal $1/5$ seines Gewichtes an Oel, letzterer aber doppelt so viel von mildem Geschmack, ohne starken Geruch, von 0,914 — 0,917 specif. Gew.; es ist ziemlich dickflüssig und bernsteingelb.

Buchöl oder Bucheckernöl, *Huile de faîne*, aus den Früchten von *Fagus silvatica.* Es ist gelb, milde, geruchlos, sehr dickflüssig, man erhält nur etwa $1/8$ an fettem und etwa $1/20$ an trübem Oel, ersteres erstarrt erst bei — 17°.

Erdmandelöl. Die mandelartigen Früchte von *Arachnis hypogaea* liefern an grünlichweifsem, wenig riechendem Oel über $1/6$ ihres Gewichtes, was nicht sehr leicht ranzig zu werden scheint. Erhitzt man aber dieselben mit Wasser, so erhält man noch beinahe $2/5$

ihres ursprünglichen Gewichtes an Oel, aber grüner gefärbt und übelriechend.

Haselnussöl, *Huile de noizette.* Die Nüsse von *Corylus avellana* geben ein schönes hellgelbes, dünnflüssiges, nicht sehr leicht ranzig werdendes Oel, beinahe $^2/_3$ ihres Gewichtes betragend, erst bei — 19⁰ erstarrend, welches als Haaröl Anwendung findet.

Oel der Knollen von *Cyperus esculentus.* Die gut gereinigten Knollen liefern ein dem Haselnussöl ähnliches, etwas camphorartig riechendes Oel, das bei seiner Aufbewahrung Margarin absetzt.

Behenöl; aus den Früchten von *Moringa oleifera* wird durch Auspressen ein fettes Oel gewonnen, das gelb, von schwachem Geruch und Geschmack ist. Mulder und Völcker haben darin aufser Margarin- und Oelsäure, noch zwei feste Säuren gefunden, von denen jedoch die eine wegen zu geringer Menge nicht untersucht werden konnte. Die untersuchte wird Behensäure genannt, schmilzt erst bei 76⁰, und soll durch die Formel $C_{42}H_{42}O_4$ ausgedrückt werden.

Walter hat in dem aus den Früchten von *Moringa aptera* erhaltenen, äufserlich ähnlichen Oele aufser Stearin- und Margarinsäure zwei andere Säuren gefunden, wovon die eine fest ist und Bensäure genannt wird, die andere flüssige aber den Namen Moringasäure erhalten hat, und sich nicht allein durch eine verschiedene procentige Zusammensetzung von der gewöhnlichen Oelsäure unterscheidet, sondern auch dadurch, dass sie bei der Destillation keine Fettsäure liefert.

Farnkrautwurzelöl, *Oleum radicis Filicis Maris.* Es wird durch Ausziehen der Wurzel von *Aspidium Filix Mas* mit Aether erhalten. Die frischen, innen grünen Wurzelfortsätze des Hauptwurzelstocks werden abgebrochen, wohl gereinigt, schnell getrocknet und mit lauwarmem Aether am besten in einem Deplacirungsapparat ausgezogen; nach dem Abdestilliren und Verdampfen des Aethers bleibt ein dickflüssiges, dunkel braungrünes Oel von höchst widerlichem ranzigen Geruch und scharfem unangenehmen Geschmack zurück, welches Harze und Extractivstoffe enthält. Man kann es durch Schütteln mit seinem $1^1/_2$fachen Volumen Weingeist von 0,85 specif. Gew. von den meisten fremden Stoffen befreien; es ist dann weniger dick und zähe, und schmeckt minder scharf; das ungereinigte Oel wurde zuerst von Peschier als sehr gutes Mittel gegen den Bandwurm empfohlen und wird auch jetzt häufig dagegen angewandt.

Dem Oele ist eine geringe Menge eines flüchtigen Oeles beigemengt. Nach Wackenroder sind in der trockenen Wurzel 6 Proc. fettes Oel enthalten, wovon 4 Proc. aus einem grünbraunen festen, und 2 Proc. aus einem hellgrünen flüssigen Oele bestehen, ebenso viel scharf, adstringirend schmeckendes Harz, 31 Proc. Gerbsäure mit etwas Zucker und Aepfelsäure, 11 Proc. Moosstärke und 45 Proc. Pflanzenfaser, ferner 3 Proc. Asche, die zu $^1/_3$ aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kali mit Chlorkalium und zu $^2/_3$ aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalke besteht.

Nach Zeller erhält man aus der Wurzel $11^1/_2$ Proc. Oel durch Ausziehen mit Aether, wurde aber die Wurzel vorher durch Wasser erschöpft, nur etwa 9 Proc. Durch Saponification des mit Alkohol geschüttelten Oeles soll man Margarin- und Oelsäure daraus darstellen können.

Nach Luck setzt sich aus dem ätherischen Auszuge nach einiger Zeit

ein körniger Körper ab, den man durch schnelles Waschen mit ätherhaltigem Weingeist von anhängendem fetten Oele befreien kann. Diese Körner werden in kochendem Aether gelöst, beim Erkalten derselben als rhombische Blättchen erhalten, in Wasser und Alkohol nicht, in Aether schwer löslich. Sie riechen balsamisch, schmelzen bei 160° und erstarren zu einer durchsichtigen gelblichen Masse. Bei höherer Temperatur werden sie zersetzt. Ammoniak, besonders weingeistiges, löst sie leicht auf, und Säuren fällen sie daraus als weifsen Niederschlag. Auch concentrirte kohlensaure Natronlösung löst dieselben; fällt man durch viel absoluten Alkohol das überschüssige kohlensaure Natron, so bleibt die Natronverbindung gelöst, aus der essigsaures Blei die Bleiverbindung fällt. Diese gab bei der Analyse 16,8 Proc. Blei und 53,12 Kohlenstoff, 5,76 Wasserstoff, 24,32 Sauerstoff. Die reinen Krystalle aber enthielten 64,8 — 65 Proc. Kohlenstoff, 6,5 — 6,7 Wasserstoff, 28,1 — 28,6 Sauerstoff. Die Verhältnisse der Bleiverbindung werden am genauesten durch die Formel $C_{59}H_{38}O_{20} + PbO$ ausgedrückt; Luck hält aber die Formel $C_{60}H_{36}O_{20}$ für wahrscheinlich.

An der Luft bräunt sich die alkalische Lösung und Säuren schlagen daraus einen gelbbraunen, in Alkohol löslichen Körper nieder, der nicht krystallinisch erhalten werden kann, und in Alkalien löslich ist. Die Analyse gab 63,6 — 63,5 Kohlenstoff und 6,58 — 6,69 Wasserstoff. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt essigsaures Blei eine ockergelbe Bleiverbindung mit 52,44 Proc. Bleioxydgehalt. Luck berechnet dafür die Formel $C_{20}H_{12}O_8 + 2PbO$ und für den bleifreien Körper $C_{20}H_{11}O_7$, von dem er glaubt, dass er bei seiner Verbindung mit Bleioxyd 1 Aeq. Wasser aufnehme, eine ganz unwahrscheinliche Voraussetzung.

Der Rückstand bei der Lösung des ursprünglich körnigen Absatzes in Aether ist in Alkohol löslich, und wird daraus durch Wasser gefällt, von dem er jedoch schwierig beim Kochen gelöst wird. Man erhält denselben Körper, wenn die Wurzel mit Alkohol extrahirt, der Auszug verdampft und mit Wasser ausgekocht wird. Beim Erkalten scheidet sich ein gelbbraunes Pulver ab. Die mit Schwefelsäure und Zinkstücken versetzte Lösung entfärbt sich, und liefert durch Wasser hellbraunere Niederschläge, die 59,4 Kohlenstoff, 5,2 Wasserstoff, 1,3 Stickstoff, 34,2 Sauerstoff enthalten; die Bleioxydverbindung enthält 29,59 Bleioxyd, daraus berechnet Luck die Formel $C_{105}H_{54}NO_{45}$.

Die alkoholische Lösung dieses Körpers mit Salzsäuregas behandelt, wird prachtvoll roth; durch Wasser wird ein schön rothes Pulver gefällt, das mit Alkalien blaue, mit Bleioxyd grüne, mit Alaun eine schön rothe Lackverbindung bildet und durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure entfärbt wird. Die Bleiverbindung enthält 19,16 Bleioxyd, wenn sie über Schwefelsäure getrocknet wird, bei 100° wird sie schon zersetzt.

Nach dem Ausziehen des Extractabsatzes mit Aether und Alkohol bleibt ein grauer Körper zurück, der in allen Lösungsmitteln aufser in Aetzkali unlöslich ist. Mit Eisenoxydulhydrat versetzte Kalilauge löst ihn aber ohne Bräunung. Mit Salzsäure und Alkohol behandelt, giebt er einen rothen Farbstoff. Die Bleiverbindung enthält 32,77 Bleioxyd, 41,11 Kohlenstoff, 3,56 Wasserstoff, 3,44 Stickstoff, 19,12 Sauerstoff, woraus Luck die Formel $PbO + C_{24}H_{12}NO_8$ berechnet.

Die ganze Untersuchung muss wiederholt werden.

Die nussähnlichen Früchte von *Anacardium occidentale*, *Cassuvium occidentale* von nierenförmiger Gestalt und bräunlichgelber Farbe enthalten einen öligen, den Mandeln vollkommen ähnlich schmeckenden Kern, welcher süfses mildes Oel enthält. Ihr Pericarpium aber schliefst einen scharfen öligen Körper ein, der nach Städler[1]) aus einer von ihm Cardol genannten Substanz und einer eigenthümlichen Säure, der Anacardsäure, besteht.

c) Feste vegetabilische Fette.

Palmöl wird aus den grünen Schalen von *Avoira Elais* oder *Elais Guianensis* erhalten; es ist ein pomeranzengelbes bei 27° schmelzendes Fett, was einen eigenthümlichen Geruch besitzt, und aus einem festen, Palmitin genannten Antheile und Oleïn besteht. Ersteres erhält man rein und farblos, wenn man das Palmöl presst, den Rückstand erst mit Alkohol behandelt, dann mehrmals in Aether löst, und umkrystallisirt. Es liefert durch Verseifen bei 60° schmelzende Palmitinsäure, die frei von Oelsäure ist. Das Oel wird leicht ranzig, und dabei scheidet sich Glycerin und freie Palmitinsäure ab, ersteres kann durch Wasser ausgezogen werden. Die Farbe verschwindet allmälig in dem Maafse, wie das Oel der Einwirkung der Luft ausgesetzt ist. Da die rothe Farbe für die Verwendung zu Seifen störend ist, so hat man sich vielfach bemüht, das Palmöl zu bleichen. Anwendung von Chlor, von Salpetersäure, von Schwefelsäure, von dieser mit Braunstein oder mit chromsaurem Kali, von übermangansaurem Kali sind empfohlen worden. Alle diese Substanzen bewirken mehr oder minder leicht das Bleichen, aber am einfachsten, sichersten und besten wird das Oel durch Erhitzung bis zum anfangenden Sieden unter möglichst freiem Luftzutritt gebleicht. Es ist dabei nur auf Zweierlei zu achten, erstens dass man die Hitze nicht zu hoch steigert, weil es sonst eine unangenehme braune Farbe annimmt, zweitens aber, dass man das Oel vorher auf Wasser schmilzt, oder wenigstens bei gelinder Wärme geschmolzen, einige Zeit ruhig stehen lässt und es möglichst hell von allem Bodensatz abzieht. Wird letzterer, namentlich aus Stückchen der Frucht bestehend, mit dem zum Bleichen bestimmten Oele erhitzt, so erhält man nie ein gutes Resultat. Nach einigen Stunden starker Erhitzung ist das Oel nur noch schwach bräunlichgelb gefärbt, und zur Verfertigung ordinärer Seifen, die nicht mehr Farbe als ordinäre Talgseife haben, geeignet. Es entwickeln sich beim Erhitzen die scharf riechenden Akroldämpfe nebst einem anderen, höchst unangenehmen Geruche. Es ist jedoch nicht blofs der Farbstoff und das Glycerin, welche zerlegt werden, sondern gleichzeitig die Palmitinsäure, die in Palmitonsäure verwandelt wird, indem ihr 1 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff entzogen wird. Altes ranzig gewordenes Palmöl schmilzt erst bei 36°. Um die Bleichung durch Wärme möglichst rasch stattfinden zu lassen, hat Zier einen sehr zweckmäfsigen Vorschlag gemacht, nämlich das geschmolzene Oel über eine lange und breite erhitzte Eisenplatte in dünner Lage fliefsen zu lassen. Zu Seife pflegt man das Palmöl mit Talg oder Harz gemischt zu versieden, um ihr gröfsere Festigkeit zu geben. Letztere Sorte erlangt als gelbe englische Harzseife immer gröfsere Verbreitung; hierfür ist es nicht nöthig, das Palmöl zu bleichen.

---

[1]) Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. LXIII. S. 137.

Galambutter von *Bassia butyracea*, einem zur Familie der Sapoteen gehörigen Baume herrührend; wird bisweilen mit dem Palmöl verwechselt, mit dem sie viel Aehnlichkeit hat, jedoch röther von Farbe ist, schon bei 20 bis 21° schmilzt, ebenso leicht ranzig wird, und sich dabei dem Palmöl ähnlich verhält. Sie ist in Alkohol sehr wenig löslich, ihr Geruch und Geschmack erinnert an Cacao.

Carapabutter s. Band II., Seite 77.

Pineytalg, aus der Frucht von *Vateria indica* gewonnen, ist weifslichgelb, schmilzt bei 35°, riecht angenehm, löst sich wenig in Alkohol, der vorzüglich nur ein wohlriechendes Oleïn daraus aufnimmt.

Muskatbutter, *Oleum seu Balsamum Nucistae*, aus den Nüssen der *Myristica moschata*, wovon es beinahe 50 Proc. ausmacht, ist ein Gemisch eines festen, farblosen Fettes, eines gelben flüssigen Oeles, mit ätherischem Oele gemengt. Sie ist ziemlich hart und kommt in viereckigen Stücken in den Handel. Werden diese mit kaltem Alkohol behandelt, so bleibt ein festes weifses, Myristin genanntes Fett zurück, was bei der Verseifung eine eigenthümliche Säure, die Myristinsäure liefert, während Oleïn und das ätherische Oel sich in dem Alkohol lösen. Das Myristin aus Aether umkrystallisirt, schmilzt bei 31°, mit verdünnten Laugen verseift es sich nur unvollkommen, mit Kalihydrat geschmolzen aber fast augenblicklich. Es soll häufig nachgemacht werden durch Kochen von gepulverten Muskatnüssen mit thierischem Talg; eine solche Verfälschung ist aber leicht zu erkennen, da die Muskatbutter schon in ihrem vierfachen Gewichte Alkohols löslich ist, Talg aber nur wenig gelöst wird.

Cocustalg (siehe Cocusnussbutter, Bd. II. S. 325.) verseift sich schlecht mit verdünnter, leicht mit concentrirter Natronlauge. Die Seife hat einen widerlichen, sehr anhaltenden Geruch, löst sich leicht und schäumt sehr stark; es ist noch nicht gelungen, den Geruch zu beseitigen, trotzdem ist die Seife, namentlich mit Talgseife versetzt, sehr verbreitet als Toilettenseife ihres starken, jedoch sehr leicht zusammenfallenden Schaumes halber. Auch Lichte hat man daraus verfertigt. Es ist ein Gemenge von einem eigenthümlichen festen Fette, dem Cocin, und einem flüssigen Oleïn. Ersteres liefert durch Verseifung die Cocinsäure (s. Cocinsäure, Supplementband).

Cacaobutter, *Oleum seu Butyrum Cacao*, s. Bd. II. S. 1.

Lorbeeröl, Lohröl, *Ol. Laurinum*, wird durch Auspressen und Auskochen mit Wasser der frischen reifen Früchte von *Laurus nobilis* erhalten. Es ist eine salbenartige, grüne, stark nach den Früchten riechende Fettmasse, die aus einem festen und einem flüssigen Fette, ätherischem Oel, Harz und einem aus den Schalen herrührenden grünen Farbstoff besteht. Bonastre hat darin noch einen stearoptenartigen Stoff gefunden, den er Laurin nannte. Marson [1]) hat das feste Fett untersucht und es als Laurostearin beschrieben. Man kann es aus dem Oele nicht rein erhalten, sondern muss es durch Auskochen der geschälten gepulverten Beeren mit Alkohol und öfteres Umkrystallisiren bereiten, um es frei von Harz zu erhalten. Beim Verseifen scheidet sich Glycerin aus und man erhält Laurostearinsäure. Das flüssige Fett ist von dieser Fettart so wenig wie von den vorhergehenden untersucht.

Kokkelskörneröl ist dem vorhergehenden in vieler Beziehung

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. v. Liebig u. Wöhler. Bd. XLI. S. 329.

ähnlich. Es wird aus den Körnern von *Menispermum Cocculus* erhalten. Es enthält neben Oleïn ein festes Fett, welches Francis untersuchte und Stearophanin nannte. Seiner Zusammensetzung entspricht die Formel $C_{38}H_{36}O_4 = C_3H_2O + C_{35}H_{34}O_3$ = stearophaninsaures Lipyloxyd. Es kann jedoch nicht rein aus dem Oel erhalten werden, sondern man muss die entschälten Kerne erst 3—4mal mit Alkohol ausziehen, der das flüssige Oel löst, und alsdann dieselben mit Aether erschöpfen, aus dem beim Verdunsten das Kokkelstearin in feinen Krystallen baumähnlich zusammengruppirt, anschiefst. Es schmilzt bei 36°, und erstarrt zu einer amorphen, wachsähnlichen Masse. Bei der trockenen Destillation liefert es akrolhaltige Producte. Die mit Lipyloxyd verbundene Säure ist nicht im isolirten Zustande untersucht worden.

d) Flüssige thierische Fette.

Eieröl, *Oleum Ovorum.* In dem Dotter der Hühnereier findet sich ein schon bei gewöhnlicher Temperatur fast erstarrendes Oel, etwa 1/8 der Masse betragend. Man erhält es daraus, wenn das Wasser durch Erwärmen so weit aus der Masse verdampft wird, dass beim Drücken zwischen den Fingern sich Oel zeigt, und man dieselbe alsdann presst. Mehr erhält man, wenn die Eidotter mit ihrem 3fachen Volumen Wasser gemischt, dann gleiche Vol. Aether zugesetzt und heftig damit geschüttelt werden. In dem Aether gelöst, scheidet sich auf der Oberfläche das Oel ab, was man abnimmt und den Aether abdestillirt. Es ist ein hochgelbes, dickflüssiges, bei gewöhnlicher Temperatur schon dick werdendes Oel, was leicht ranzig wird und dabei seine Farbe verliert.

Ochsenfüfsefett, *Axungia pedum Tauri,* Klauenfett. Man gewinnt das beste für Uhrmacher, indem die sorgfältig von Horn, Haut und anhängendem Fett gereinigten Fufsknochen zerschlagen auf einem Teller auf den gelinde erwärmten Ofen gestellt werden, wo etwas Oel ausfliefst, das man in verschlossenen Gläsern absetzen lässt. Etwas mehr, aber weniger gut wird es gewonnen, wenn man die gereinigten Fufsknochen zerschlägt und mit Wasser auskocht, wo es obenaufschwimmt; davon abgenommen kann es von dem bei niedriger Temperatur sich abscheidenden festen Fett und Satz abgegossen werden. Das Klauenfett gerinnt bei 0° noch nicht, wird nicht leicht ranzig und wird deshalb als beste Schmiere für feine Maschinen benutzt.

Ameisenöl, *Ol. Formicarum,* wird durch Auspressen des nach der Destillation von Ameisen mit Wasser bleibenden Rückstandes erhalten, wo es sich in der Ruhe auf der wässerigen Flüssigkeit absondert. Es ist stark gelb gefärbt, schmeckt anfangs milde, hintennach beifsend und verseift sich leicht, löst Schwefel auf und soll Stickstoff enthalten (?) (Margraf, Göbel).

Fischthran oder Fischöl, *Huile de poisson.* Dieses Oel wird durch Ausschmelzen aus dem Fett der grofsen Seethiere, Wallfische, Seehunde, Robben u. s. w. gewonnen. Der Südseethran rührt namentlich von den letzteren Thierspecies her. Man unterscheidet zwar Wallfischthran (*Huile de baleine*, *Whale-oil*), dieser ist cetinhaltig, Seekalbthran (*Seal-oil*), Seehundsthran (*Dogfish-oil*), aber sie sind nicht genau charakterisirt und oft vermengt. Der Wallfischthran ist meist weniger übelriechend, als die übrigen Sorten, die häufig durch Fäulniss aus dem Speck gewonnen werden. Auch Heringsthran, der durch vollständiges Zerkochen der Häringe unter starkem Umrühren gewonnen wird, ist an

den schwedischen Küsten ein häufiger Fabrikations- und Handelsartikel. Der Thran hat ein spec. Gew. von 0,925 — 0,930. Er besteht seiner Hauptmasse nach aus gewöhnlichem Oleïn und Margarin. Sein eigenthümlicher Geruch rührt von baldriansaurem Lipyloxyd her. (Dieser Körper wurde früher für die Verbindung einer eigenthümlichen Säure, Delphin- oder Phocensäure genannt, mit Lipyloxyd angesehen.) Man wendet sehr verschiedene Mittel an, um die sehr übelriechenden und dunkeln Thransorten zu reinigen. Schütteln mit Kalkmilch, mit verdünnter Kalilauge, mit Kochsalz und Kupfervitriollösung ist gebräuchlich, ebenso Filtriren durch Kohle. Nach Davidson soll man ihn mit einer Abkochung von Eichenrinde schütteln, dann 100 Thle. Thran mit 4 Thln. Bleichkalk in 12 Thln. Wasser gelöscht vermischen, klären lassen, wodurch sich eine dicke weifse Masse abscheidet und mit verdünnter Schwefelsäure den gelösten Kalk ausfällen. Er wird zur Bereitung der grünen oder schwarzen Seife benutzt, ferner als Schmiermittel für Leder sowohl bei der Loh-, als bei der Weifsgerberei. Bei letzterer wird der Thran unter Beihülfe von verdünnter Kalilösung durch Walken in Wasser aus dem Leder wieder herausgeschafft. Er sammelt sich auf dem Wasser als eine etwas schaumige, einer öligen Emulsion ähnliche Masse, und wird an die Lohgerber unter dem Namen *Degros* abgegeben, die davon eine vortheilhafte Wirkung auf das lohgare Leder erfahren zu haben angeben. Bei der Untersuchung fand ich solchen Degros bestehend aus 80 Thln. Thran, $\frac{1}{2}$ Thle. kohlensaurem Kali, 4 Thln. kohlensaurem Kalk, 10 Loth nicht ganz trockener leimartiger Substanz. Ganz dieselbe mindere Brüchigkeit der Narbenseite von lohgarem Leder wurde erreicht durch ein Gemisch aus 1 Pfund schwarzer Seife, mit ebenso viel heifsem Wasser verdünnt, und 4 — 5 Pfund Thran.

Leberthran, *Huile de morue, Cod-oil, Oleum jecoris Aselli.* Der in Deutschland verbrauchte wird von drei Fischen, dem Dorsch oder Torsk (*Gadus Callarias*), dem Sey oder Seij (*Gadus Carbonarius*) und dem Haakjering oder Haifisch (*Gadus Pollachius*) gewonnen. In Frankreich, nach Gobeley, aus den Lebern von *Raja cavata* und *batis*. Man hat vorgeschlagen, die ersteren Sorten Morrhua-Oel, die letzteren Raja-Oel zu nennen. Die Hailebern geben den Thran schwer her, man muss sie deshalb, in Stücke zerschnitten, ausbraten, die Seylebern aber sowie die Dorschlebern lassen, in Fässer geworfen, schon einen grofsen Theil ihres Oeles von selbst ausfliefsen; das der letzteren ist dünnflüssiger, aber etwas dunkler, das der ersteren heller, aber dickflüssiger. Alle Lebern werden zuletzt ausgebraten und liefern ordinären Thran. In 100 Thln. heifsem Alkohol sind 4 — 6 Proc. Thrans löslich. Seine Hauptmasse besteht ebenfalls aus Margarinsäure 16 — 11 Proc., Oelsäure 70 - 74 Proc., Glycerin 9 Proc. Ferner einem eigenthümlichen Stoff, dem Gaduin, geringen Mengen von Butter- und Essigsäure (Valeriansäure?), Gallenbestandtheilen, Jod, Phosphor, Schwefel, Spuren von Brom und anorganischen Salzen (de Jongh). 1000 Grm. Leberthran von Raja geben nach Gobeley 0,25 Grm. Jodkalium, nach Preifser und Girardin 0,18 Grm. Nach de Jongh enthalten 1000 Thle. nordischen Leberthrans 0,29 — 0,4 Thle. Jod. Man muss den Thran verseifen und die Seife verkohlen, um das Jod nachweisen zu können (Stein und de Jongh). Durch Schütteln mit Wasser wird der dunkle etwas entfärbt, indem sich ein Theil der färbenden Substanzen löst.

Verdünnte Schwefelsäure veranlasst die Abscheidung brauner Flocken, concentrirte bräunt den Thran leicht sehr stark.

Thran vom Meerschwein, *Huile de marsouin* (*Delphinus Phocaena*), wird durch Ausschmelzen im Wasserbade bei 60⁰ erhalten, riecht frisch nach Sardellen und ist blassgelb, bräunt sich zuerst an der Luft, wird aber farblos, reagirt sauer, löst sich in seinem 5fachen Gewichte von kochendem Alkohol von 0,82 spec. Gew.

Delphinfett, *Huile de dauphin*, wird von *Delphinus globiceps* gewonnen wie das vorhergehende, setzt beim Abkühlen auf + 5⁰ Wallrathfett ab, bei stärkerem Abkühlen noch mehr, löst sich in gleichen Theilen Alkohol von 0,82 spec. Gew.

Das Aalquappenfett, *Ol. seu Liquor Mustelae fluviatilis hepaticus*, wird durch Ausschmelzen der Leber von *Gadus Lota* an der Sonne gewonnen; es ist schwach gelblich und von dem Thran ähnlichem, aber schwächerem Geruch.

Aeschenfett, *Axungia seu Oleum Asciae*, ist das Fett von *Salmo Thymallus*. Es ist ein gelbes mildes Oel, was schwachen Fischgeruch besitzt. Soll statt Thran in den Handel kommen.

Toulourou-Oel von *Pagurus Latro* wird als Mittel gegen Rheumatismus von den Negern benutzt, es ist braungelb und meist ranzig.

e) Feste thierische Fette.

Rindstalg, Unschlitt, Inslicht, *Graisse ou suif de boeuf*, *Tallow*, *Sevum bovinum*, wird durch Auslassen, namentlich des in der Bauchhöhle angesammelten Fettes des Rindviehs gewonnen. Er schmilzt bei + 37⁰, bedarf 40 Thle. siedenden Alkohol von 0,821 spec. Gew. zu seiner Lösung. Er enthält etwa ¾ seines Gewichtes starres Fett, aus Stearin und Margarin bestehend, der Rest ist gewöhnliches Oleïn. Er ist gelblichweiſs, von schwachem Geruch und mildem Geschmack. Er erstarrt nach dem Schmelzen weiſskörnig-krystallinisch. Bei ungefähr 30⁰ lässt sich das meiste Oleïn abpressen, es ist gelb gefärbt, das zurückbleibende Fett weiſs. Seine Verwendung zu Seife und Lichten ist bekannt. Talg, der zu lange aufbewahrt wurde, ehe man ihn aus dem Zellgewebe ausschmolz, hat einen sehr übeln Geruch, und namentlich, wenn Fleischtheile daran sitzen geblieben waren, auch dunkle Farbe. Die vorgeschlagene Bleichung mit Chlorkalk verdirbt nur den Talg. Das einzige Mittel ist, ihn mit etwa ½ Proc. Schwefelsäure durch einen raschen Dampfstrom einige Zeit umzuschmelzen. Der Talg bleicht sich beim Liegen an der Luft, wird aber dabei ranzig. In den Röhrenknochen findet sich das sogenannte Markfett. Nach dem Ausschmelzen erstarrt es sehr körnig, wird nicht so leicht ranzig, besitzt wenig Geruch und dient vorzüglich zur Anfertigung von Salben und Pomaden.

Hammeltalg ist dem vorhergehenden ganz ähnlich in jeder Beziehung, scheint etwas mehr Stearin zu enthalten. Sein eigenthümlicher Geruch soll von dem Vorhandenseyn einer kleinen Menge einer eigenthümlichen flüchtigen Säure und etwas Hircinsäure herrühren.

Bockstalg, ganz gleich mit dem vorhergehenden, nur enthält er stets in Verbindung mit Lipyloxyd eine gewisse gröſsere Menge Hircinsäure.

Hirschtalg verhält sich ganz ebenso.

Schweineschmalz, *Adeps suilla*, *Axungia Porci*, *Axonge Saindoux*, *Hog-fat*. Dasselbe wird mit Wasser aus dem Fett ausgeschmol-

zen, dabei bleiben Grieben oder Grieven zurück, die nichts Anderes, als durch die Wärme zusammengezogenes und gebräuntes Zellgewebe sind. Es schmilzt bei 27°. An der Luft wird es allmälig gelb und ranzig, nimmt einen übeln Geruch an und röthet Lackmus. Es soll sich nach Chevreul hierbei Capronsäure bilden. Das Schweineschmalz soll nur Margarin und Oleïn enthalten. Mit $\frac{1}{8}$ seines Gewichtes Salpetersäure versetztes Schweineschmalz wird geschmolzen und die Säure durch die Wärme verdunstet. Die entstehende salpetrige Säure veranlasst die Bildung von Elaidin, wodurch eine feste gelbe Masse gebildet wird, die als *Axungia oxygenata s. nitrica* officinell ist.

Menschenfett ist dem Schweineschmalz sehr ähnlich, nur noch weicher; es fängt bei 25° an zu schmelzen und ist bei — 17° vollkommen fest. Wie alle festen thierischen Fette, ist es nur wenig in Alkohol löslich und soll nur aus Margarin und Oleïn bestehen.

Gänsefett ist dem Menschenfett sehr ähnlich, was die Consistenz anbetrifft. Gottlieb hat nachgewiesen, dass es Stearin, Margarin und Oleïn enthält und dass nach der Verseifung und Abscheidung der Säuren bei der Destillation mit Wasser mit diesem Buttersäure und Capronsäure überdestilliren.

Joſs[1]) hat eine groſse Menge von Fetten der verschiedensten Thiere dargestellt und beschrieben:

Dachsfett, gelblichweiſs, salbenartig körnig, bei 30° völlig flüssig, liefert vollkommen weiſse Seife.

Entenfett, nach Braconnot bei 25° schmelzend, $\frac{1}{4}$ Stearin und $\frac{3}{4}$ Oleïn liefernd.

Fasanfett, gelb, wenig riechend, fester als Gänsefett, erst bei 43° völlig flüssig.

Fuchsfett ist dem Gänseschmalz ähnlich, schmilzt bei 54°.

Hasenfett ist honiggelb, riecht wie Leinöl, ist dickflüssig, trennt sich in eine obere flüssigere und untere feste Schicht. Völlig flüssig ist es bei $47\frac{1}{2}$°. Die untere Schicht soll an der Luft wie Honig austrocknen. Es soll sich sehr schwer verseifen.

Hundefett, bräunlichweiſs, bleicht sich am Licht, schmilzt völlig bei $26\frac{1}{2}$°. Die aus dem Stearin des Hundefettes bereitete Sodaseife ist sehr hart, anfangs weiſs, wird später grünlich.

Kalbsfett ist sehr weiſs, weicher als Rindstalg, bei $58\frac{1}{4}$° vollkommen flüssig, giebt eine bräunliche Seife. Der Geruch ist scharf und unangenehm.

Kameeltalg ist weiſs, hat wenig Geruch, ist bei 55° vollkommen flüssig, liefert eine bräunliche Seife. Das darin enthaltene Oleïn ist gelblich, das Stearin ist bei + 24° noch vollkommen fest.

Kammfett, Fett von den Halstheilen des Pferdes, gelb, fester als Schweineschmalz, schmilzt bei 60° vollkommen, enthält $\frac{1}{4}$ Stearin und $\frac{3}{4}$ Oleïn. Die daraus bereitete Sodaseife bleibt lange weich und gelblich. Das übrige Pferdefett ist weicher und bei $47\frac{1}{2}$° völlig geschmolzen, die Sodaseife ist aber hart und bräunlich. Das Pferdemark ist wachsgelb, wird an der Luft grünlichgelb, soll aber erst bei 84° vollkommen schmelzen zu einer syrupdicken Flüssigkeit. Es liefert eine weiſse, geruchlose, harte Sodaseife.

---

[1]) Erdm. u. Schweigger's Journ. Bd. I. S. 33, und Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XVI. S. 228.

Truthahnfett, eigenthümlich dem Geruch und Geschmack nach, schmilzt bei 45⁰ und enthält 1/4 festes und 3/4 flüssiges Fett.

Coccusfett, aus *Coccus cacti* von Pelletier und Caventou, aus *Coccus polonicus* von Berzelius untersucht. Erstere fanden darin ein mit Aether ausziehbares, im reinen Zustande bei 40⁰ schmelzendes Fett. Letzterer untersuchte dieses Fett genauer, fand, dass es sich an der Luft leicht in Glycerin, Talg, Margarin und Oelsäure nebst Buttersäure trennt, durch Kali sehr leicht verseift wird. *V.*

Fette Oele s. Fette.

Fette Säuren. Alle fetten Substanzen enthalten Lipyloxyd in Verbindung mit Säuren. Die Margarin-, Stearin- und Oleïn- oder Oelsäure sind die verbreitetsten und die thierischen Fette sowie sehr viele Pflanzenöle und Fette sind ihrer gröſsten Masse nach nur Gemenge dieser Säureverbindungen in verschiedenen Verhältnissen, wodurch ihre Consistenz bedingt wird. Der Hammel- und Ochsentalg enthält alle drei Säuren, das Menschen- und Schweinefett nur Margarin- und Oelsäure, ebenso das Olivenöl, u. s. w. Die Oelsäure in den trocknenden Oelen ist von der in den Talgen und fetten Oelen enthaltenen verschieden, aber auch sie enthalten das gleich zusammengesetzte Margarin. Der Margarinsäure sehr ähnliche Säuren, jedoch sowohl ihrem Schmelzpunkt wie ihrer Zusammensetzung und übrigen Eigenschaften nach wesentlich davon unterschiedene finden sich in anderen Fetten und Oelen, z. B. die Palmitinsäure im Palmöl, dieselbe Säure mit Cetyloxyd verbunden bildet den Wallrath, einen zwischen den Fett- und Wachsarten stehenden Körper. Die feste Säure in dem Cocustalg, die Cocinsäure, die in der Muskatbutter, die Myristinsäure u. s. w. sind in ihrer Zusammensetzung verschiedene, ihren Eigenschaften nach sehr ähnliche Säuren.

Man erhält sie sämmtlich von dem Lipyloxyd getrennt durch Verseifung desselben mittelst der Lösung von kaustischem Kali oder Natron, wobei sich das Lipyloxyd im Augenblick der Abscheidung mit Wasser vereinigend in Glyceryloxydhydrat verwandelt. Die gebildeten Kali- oder Natronverbindungen werden durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, oder um die Einwirkung des Ueberschusses derselben auf die fetten Säuren zu vermeiden, durch eine Lösung von Weinsäure zerlegt. Man sucht durch Pressen bei angemessener Temperatur die flüssigen von den festen Säuren zu trennen und reinigt die festen durch öfteres Kochen in heiſsem Alkohol, und Krystallisiren bei der Abkühlung. Die Reindarstellung der Oelsäuren ist umständlich und schwierig (s. dort). Sie sind sämmtlich in starkem heiſsen Alkohol leicht löslich, in kaltem sind die festen fetten Säuren weniger, die Oelsäuren dagegen sind in absolutem Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, und auch in verdünntem Weingeist ziemlich leicht löslich. Aether, ätherische sowie fette Oele lösen sie leicht auf, in Wasser sind sie unlöslich.

Auſser der Classe der bisher bezeichneten fetten Säuren, die entweder gar nicht unzersetzt destillirbar sind, oder deren Siedepunkt doch sehr hoch und nahe an der Temperatur, in der sie zersetzt werden, liegt, und die deshalb auch ohne Geruch sind, giebt es noch eine Reihe von Säuren, die zum Theil der Grund des eigenthümlichen Geruches mancher natürlich vorkommender Fette sind, und die wir auch künstlich durch Oxydationsprocesse aus den Fetten erzeugen können, welche bei weitem

flüchtiger sind, sich meist schon mit Wasser überdestilliren lassen und deshalb als flüchtige fette Säuren bezeichnet werden.

Betrachtet man die Zusammensetzung der Hydrate vieler der festen fetten Säuren sowohl, als die der flüchtigen fetten Säuren und die der mit ihnen zugleich durch Oxydation der Oelsäure mittelst Salpetersäure entstehenden Säuren, so findet man, dass sich eine Reihe aufstellen lässt, wo mit 4 Aeq. Sauerstoff stets ebenso viel Kohlenstoff- als Wasserstoff-Aequivalente verbunden sind, und dass von der Margarinsäure ausgehend in jedem folgenden Gliede 2 Kohlenstoff- und 2 Wasserstoff-Aequivalente weniger enthalten sind, als in dem vorangehenden. Folgende Tabelle wird dies übersichtlicher machen:

Margarinsäure	$= C_{34} H_{34} O_4$	$= 17 (2 CH) + 4 O$
Aethalsäure	$= C_{32} H_{32} O_4$	$= 16 (2 CH) + 4 O$
Bensäure . .	$= C_{30} H_{30} O_4$	$= 15 (2 CH) + 4 O$
Myristinsäure	$= C_{28} H_{28} O_4$	$= 14 (2 CH) + 4 O$
Cocinsäure .	$= C_{26} H_{26} O_4$	$= 13 (2 CH) + 4 O$
Laurostearins.	$= C_{24} H_{24} O_4$	$= 12 (2 CH) + 4 O$
Ricinostearins.	$= C_{22} H_{22} O_4$	$= 11 (2 CH) + 4 O$
Caprinsäure .	$= C_{20} H_{20} O_4$	$= 10 (2 CH) + 4 O$
Pelargonsäure	$= C_{18} H_{18} O_4$	$= 9 (2 CH) + 4 O$
Caprylsäure .	$= C_{16} H_{16} O_4$	$= 8 (2 CH) + 4 O$
Oenanthylsäure	$= C_{14} H_{14} O_4$	$= 7 (2 CH) + 4 O$
Capronsäure .	$= C_{12} H_{12} O_4$	$= 6 (2 CH) + 4 O$
Baldriansäure	$= C_{10} H_{10} O_4$	$= 5 (2 CH) + 4 O$
Buttersäure .	$= C_8 H_8 O_4$	$= 4 (2 CH) + 4 O$
Metacetonsäure	$= C_6 H_6 O_4$	$= 3 (2 CH) + 4 O$
Essigsäure .	$= C_4 H_4 O_4$	$= 2 (2 CH) + 4 O$
Ameisensäure	$= C_2 H_2 O_4$	$= 1 (2 CH) + 4 O.$

Die Formel der Cocinsäure ist von Bromeis zu $C_{27} H_{27} O_4$ angegeben worden, berechnet man aber seine gefundenen Zahlen nach dem Atomgewicht $C = 75.12$, so stimmen diese am besten mit der hier angenommenen Formel. St. Evre[1]) hat später diese Säure dargestellt und analysirt und hält die Formel $C_{22}H_{22}O_4$ für richtig, Bromeis soll nach ihm mit Oelsäure gemengte Cocinsäure analysirt haben (?). Die Talgsäure aus dem Ricinusöl ist nur analysirt, ihr Atomgewicht nicht bestimmt worden, die obenangeführte Formel stimmt ebenso gut mit den Analysen als die von ihren Entdeckern Bussy und Lecanu aufgestellte ($C_{35}H_{32}O_7$), es muss noch durch Versuche entschieden werden, wohin sie zu stellen sey. — Schwarz hat nachgewiesen, dass durch Erhitzen des Palmöles eine von der Palmitinsäure verschiedene, Palmitansäure genannte Säure entsteht, die sich von jener durch einen Mindergehalt von 1 Aeq. Kohlenstoff und Wasserstoff unterscheidet, also die Formel $C_{31}H_{31}O_4$ erhalten muss. Die Stearophansäure, von Francis in den Kokkelskörnern entdeckt, ist nach der Formel $C_{35}H_{35}O_4$ zusammengesetzt. Die von Mulder in dem Behenöle entdeckte Säure hat die Zusammensetzung: $C_{42}H_{42}O_4$, gehört also ebenfalls in obige Reihe 21 (CH) + 4O. Die Zwischenglieder bis zur Margarinsäure sind noch nicht bekannt. Die Zusammensetzung des Stearinsäurehydrats wird durch die Formel $C_{68}H_{68}O_7$ $= 34 (2 CH) + 7O$ ausgedrückt.

---

[1]) St. Evre, Annales de Chim. et Phys. 1847.

Alle obengenannten flüchtigeren fetten Säuren können durch einfache Sauerstoffaufnahme der erst über 300° siedenden fetten Säuren entstehen und es ist bekannt, dass, wenn man reines Stearin mit sehr concentrirter Kalilauge verseift und die Verbindung nachher durch Säure zerlegt, jedesmal ein der Buttersäure ähnlicher Geruch entwickelt und eine unter 70° schmelzende Säure erhalten wird. Aber auch ihre Bildung aus Oelsäure $C_{36}H_{34}O_4$ bei der Oxydation durch Salpetersäure ist leicht einzusehen. Diese darf nur 2 At. Kohlenstoff abgeben, um dass sich aus dem Rückstand durch einfache Sauerstoffaufnahme wiederum alle die flüchtigen Säuren bilden. Neben den flüchtigen Säuren erhält man aber noch eine Reihe weniger flüchtiger Producte auf der zur Oxydation angewandten Salpetersäure als eine Oelschicht schwimmend, Säuren, die fast sämmtlich mehr Kohlenstoff selbst in ihren Hydraten enthalten, als einer gleichen Aequivalentenzahl von Kohlenstoff und Wasserstoff entspricht, und man kann, wenn man sie zu den flüchtigen fetten Säuren addirt, leicht Zahlen erhalten, die geradezu die Formel der Oelsäure + Sauerstoff ausdrücken oder nur durch einen geringen Wasserstoffgehalt davon verschieden sind.

Diese weniger flüchtigen Oxydationsproducte entsprechen folgenden Formeln:

Oenanthsäure . .	$C_{14}H_{13}O_2$
Pimelinsäure . .	$C_7 H_6 O_4$
Adipinsäure . .	$C_6 H_5 O_4$ (Laurent)
Lipinsäure . . .	$C_5 H_4 O_4$
Korksäure . . .	$C_8 H_7 O_4$
Apelainsäure . .	$C_{10}H_9 O_5$ (?)

Aus Stearinsäure erhält man durch Salpetersäure die Bernsteinsäure, die nach der Formel $C_4H_3O_4$ zusammengesetzt ist. Aus Oelsäure soll sich Margarinsäure bilden können. Dieselbe Oelsäure scheint in den Fetten der Thiere und der meisten fetten Pflanzenöle enthalten zu seyn, wenigstens ist die des Menschenfettes, Schweineschmalzes, Gänsefettes mit der des Oliven- und Mandelöles identisch. Inwiefern die Oelsäure der trocknenden Oele von der Oelsäure in den fetten Oelen verschieden ist, ist bis jetzt nicht bekannt, da erstere zwar untersucht, aber nicht mit den jedenfalls nöthigen Vorsichtsmafsregeln dargestellt wurde. In den Früchten von *Moringa aptera* soll nach Walter eine andere Oelsäure enthalten seyn, die der Formel $C_{30}H_{28}O_4$ entspricht und die er Moringasäure nennt. Dieses Oel enthält eine feste, Bensäure genannte Säure, deren Zusammensetzung er durch die Formel $C_{30}H_{30}O_4$ ausdrückt. Hiernach scheint es, als gäbe es auch verschiedene Oelsäuren, wie es verschiedene feste Säuren giebt, und als ständen diese in einem ähnlichen Verhältniss zu einander, wie diese, und kämen unter einander darin überein, dass sie 2 Aeq. Wasserstoff weniger als Kohlenstoffelemente enthalten.

Margarinsäure	$= C_{34}H_{34}O_4$	Oelsäure	$= C_{36}H_{34}O_4$
Bensäure	$= C_{30}H_{30}O_4$	Moringasäure	$= C_{30}H_{28}O_4$

Wäre hier etwa eine etwas oxydirte Moringasäure analysirt worden, so würde die Formel $C_{32}H_{30}O_4$ vielleicht ihrer wahren Zusammensetzung entsprechen, und die Uebereinstimmung der Beziehungen dieser verschiedenen Säuren wäre dann eine vollkommene, eine Annahme, die jedoch nur durch Versuche gerechtfertigt werden kann, da kein Grund zum Zweifel vorliegt.

Die flüssigen Säuren sehr vieler Oele und Fette sind bis jetzt noch gar nicht untersucht, und es lässt sich daher in dieser Beziehung nichts Gewisses voraussehen. Weiteres siehe bei den einzelnen betreffenden Säuren. *V.*

Fettsäure, Brenzölsäure, *Acidum sebacicum, s. pyroleicum*, entdeckt von Thénard, Chevreul, später von Dumas und Redtenbacher genauer untersucht. Formel der wasserfreien Säure: $C_{10}H_8O_3$; der krystallisirten: $C_{10}H_9O_4 = C_{10}H_8O_3 + aq$. Zeichen: $\bar{S}e$.

Zusammensetzung: (Dumas u. Redtenbacher).

wasserfreie Säure:		in 100 Thln.
10 Aeq. Kohlenstoff . . .	750 . .	65,22
8 » Wasserstoff . . .	100 . .	8,68
3 » Sauerstoff . . .	300 . .	26,10
1 Aeq. wssfr. Fettsäure =	1150 . .	100,00

krystallisirte Säure:		in 100 Thln.
10 Aeq. Kohlenstoff . .	750,0 . .	59,40
9 » Wasserstoff . .	112,5 . .	8,91
4 » Sauerstoff . .	400,0 . .	31,59
1 Aeq. kryst. Fettsäure =	1262,5 . .	100,00
oder		
1 Aeq. wasserfreie Säure	1150,0 . .	91,09
1 » Wasser . . .	112,5 . .	8,91
1 Aeq. kryst. Fettsäure =	1262,5 . .	100,00

Die Fettsäure entsteht nebst Capron- und Caprylsäure (Gottlieb), vielleicht auch Buttersäure, bei der Destillation sowohl der reinen Oelsäure als aller Oelsäure enthaltenden Körper.

Man stellt sie dar durch Destillation von an Oleïn oder Oelsäure reichen Fetten, ganz besonders geeignet dazu ist die bei der Stearinsäurekerzenfabrikation abfallende Oelsäure. Das Destillat wird mit Wasser heftig gekocht; dieses, siedend filtrirt, erstarrt beim Erkalten gewöhnlich zu einem Filz von Fettsäure-Krystallen, woraus die Mutterlauge leicht abgepresst werden kann. Man wiederholt das Auskochen des Destillates bis das Wasser beim Erkalten keine Krystalle mehr liefert. Es lohnt nicht der Mühe, die von den Krystallen abgepresste Flüssigkeit zu verdampfen, weil die Fettsäure, so leichtlöslich sie in siedendem Wasser ist, doch von kaltem Wasser nur wenig aufgenommen wird. Die bei der ersten Krystallisation erhaltenen, etwas gefärbten Krystalle werden mit kohlensaurer Kalilauge gesättigt, wobei ein Ueberschuss des Alkali's zu vermeiden ist, die Lösung mit etwas Blutkohle gekocht, die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand zerrieben, und mit wasserfreiem Alkohol in gelinder Wärme das capron- und caprylsaure Natron ausgezogen; das Zurückbleibende wird in Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, und darauf mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt; beim Erkalten krystallisirt die reine Fettsäure in feinen farblosen Nadeln oder dünnen Blättchen. Beim Erwärmen verliert sie das Atom basisches Wasser nicht; schmilzt bei + 127⁰ und sublimirt bei langsam fortgesetztem Erwärmen, wobei sie einen stechenden, zum Husten reizenden, an Fettgeruch erinnernden, der Benzoësäure ähnlichen Dampf bildet, der sich zu feinen weifsen Kry-

stallblättchen condensirt. In siedendem Wasser ist sie überaus löslich, in kaltem nur sehr wenig. Alkohol, Aether, flüchtige und fette Oele lösen sie leicht auf. Ihre Lösung schmeckt stechend, wenig sauer. Zersetzungsproducte dieser Säure sind nicht bekannt, selbst mit Salpetersäure scheint sie ohne Veränderung gekocht werden zu können. *V.*

Fettsaure Salze. Die Salze mit alkalischer Basis sind leicht löslich in Wasser, die alkalischen Erdsalze sind schwer löslich, die übrigen Metalloxyde bilden unlösliche Verbindungen damit.

Fettsaures Aethyloxyd (Fettsäure-Aether). Von Redtenbacher dargestellt. $C_{14}H_{13}O_4 = (C_4H_5O + C_{10}H_8O_3)$.

Zusammensetzung.

				in 100 Thln.
14 Aeq.	Kohlenstoff	=	1050	65,12
13 »	Wasserstoff	=	162,5	10,07
4 »	Sauerstoff	=	400	24,81
1 Aeq.	Fetts. Aether	=	1612,5	100,00
1 Aeq.	Fettsäure	=	1150	71,32
1 »	Aether	=	462,5	28,68
1 Aeq.	Fetts. Aether	=	1612,5	100,00

Man erhält den Fettsäure-Aether, wenn einige Zeit lang trocknes Chlorwasserstoffgas in eine alkoholische Lösung von Fettsäurehydrat geleitet und alsdann Wasser zugefügt wird, wodurch er sich vollständig obenaufschwimmend abscheidet; hierauf wird er mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet.

Er bildet eine ölige, farblose, sehr leichtflüssige Flüssigkeit, die bei — 9° krystallinisch erstarrt, über 100° siedet und unverändert überdestillirt. Er ist leichter als Wasser und hat einen sehr angenehmen der Melone ähnlichen Geruch.

Fettsaures Ammoniak, $NH_4O, \overline{Se}$. Durch Auflösen der Säure in einem Ueberschuss von Ammoniak zu erhalten. Es ist sehr leichtlöslich in Wasser, beim freiwilligen Verdunsten der Lösung entweicht Ammoniak und ein saures, schwerer lösliches Salz, $NH_4O, 2\,\overline{Se} + aq.$ schiefst in federähnlichen Krystallen an; auch das trockene neutrale Salz zersetzt sich an der Luft auf gleiche Weise.

Fettsaures Bleioxyd, $PbO, \overline{Se}$ wird durch doppelte Zersetzung von fettsaurem Kali mit essigsaurem Bleioxyd als weifser Niederschlag erhalten, der in Wasser unlöslich ist Ammoniak zieht daraus einen Theil der Säure aus und hinterlässt ein basisches Salz.

Fettsaures Eisenoxyd. Bei doppelter Zersetzung wird alles Eisen als fettsaures Eisenoxyd mit rother Farbe gefällt. Beim Erhitzen mit kohlensaurem Ammoniak wird ein Theil des Salzes mit rother Farbe gelöst, und ein sehr basisches Salz bleibt zurück. Das neutrale Salz schmilzt beim Erwärmen.

Fettsaures Kali, $KO, \overline{Se}$, krystallisirt ohne Krystallwasser aus sehr concentrirten Lösungen in Warzenform. Es ist sehr leichtlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Ein saures Salz existirt nicht.

Fettsaurer Kalk, $CaO, \overline{Se}$, kann durch doppelte Zersetzung aus sehr concentrirten Lösungen als weifser Niederschlag erhalten werden,

aus sehr verdünnten schiefst er bei freiwilliger Verdunstung in feinen weifsen, glänzenden, schuppigen Krystallen an.

Fettsaures Kupferoxyd, $CuO, \bar{S}e$, wird bei nicht zu verdünnten Lösungen als grüner Niederschlag durch doppelte Zersetzung erhalten. Die Flüssigkeit liefert bei freiwilliger Verdunstung an ihrer Oberfläche eine krystallinische grüne Kruste. Es schmilzt beim Erwärmen.

Fettsaures Natron, $NaO, \bar{S}e$, dem Kalisalz ganz ähnlich, krystallisirt noch schwieriger, als dieses, weil es noch leichter löslich ist.

Fettsaures Quecksilberoxydul, $Hg_2O, \bar{S}e$, ist ein unlöslicher Niederschlag.

Fettsaures Silberoxyd, $AgO, \bar{S}e$, ist ein weifser, käsiger Niederschlag. Beim Erhitzen bleiben 51,92 Proc. metallisches Silber zurück und ein der Fettsäure ähnliches Sublimat wird erhalten. *V.*

Fettschwefelsäure, *Acide sulfoadipique*, der alte Namen, von Chevreul der Glycerinschwefelsäure beigelegt.

Fetttheer. Dieser nicht recht passende Namen ist für die Destillationsproducte der fetten Körper gewählt worden. Sie variiren sehr, besonders je nach der Temperatur, bei welcher die Destillation stattfindet, je nach der Natur der fetten Säuren, die der Zersetzung unterliegen, und nach dem Zeitpunkte während der Destillation, bei welcher sie aufgefangen werden. (S. Fette.) *V.*

Fettwachs. Adipocire. Dieser Namen wurde ursprünglich für jedes feste Gemisch der fetten Säuren gebraucht, ist aber jetzt für Leichenfett allein noch allgemein üblich. Das Leichenfett ist eine Ammoniakseife mit etwas Kalkgehalt und oft freien Fettsäuren, und bildet sich, wenn unter günstigen Umständen Leichen so lange liegen, bis die Muskel-, Hautsubstanz u. s. w. gänzlich verwest sind. Wenn Massen von Leichen in einem das Wasser leicht durchlassenden, jedoch stets feuchten Boden zusammen begraben werden, wo also fortwährend frisches, kohlensäurehaltiges Wasser mit den Leichen in Berührung kommt, soll es am häufigsten gefunden werden. Die Fäulniss macht die Muskeln, Häute u. s. w. des Körpers löslich, das kohlensäurehaltige Regenwasser löst die Knochen, und nur die fetten Säuren bleiben zurück. Unter günstigen Umständen reichen dazu wenige Jahre hin. Je nach dem Alter und der Zeit, die es der Luft ausgesetzt gewesen, enthält es mehr oder minder viel Ammoniak und Wasser. Erst bei der Temperatur, wo die fetten Säuren destilliren und zersetzt werden, entweicht alles Ammoniak. Nach der Consistenz des aus dem Leichenfett abgeschiedenen Gemenges ist entweder die meiste Oelsäure zerstört und weggeführt oder in Margarinsäure übergeführt worden, denn es ist dies Säurengemenge viel härter, als das aus frischem Menschenfett zu erhaltende; jenes schmilzt erst bei 52°, dieses schon bei 31 — 35°. *V.*

Feuer nennt man das gleichzeitige Auftreten von Licht und Wärme bei chemischen Verbindungsprocessen. Der eigentliche Ort des Feuers ist der äufserste Umfang des brennenden Körpers, weil es die Stelle ist, an welcher die beiden unter Licht und Wärme sich verbindenden Stoffe in Berührung treten. Nur gasförmige Körper, welche vor der Entzündung in dem Verhältnisse, in welchem sie sich verbin-

den, gleichförmig durchmengt sind, bilden im Augenblicke der Verbrennung eine Feuermasse durch und durch. (Siehe die Art. Verbrennung und Flamme.) *B.*

Feuerbeständig, feuerfest, werden solche feste Körper genannt, die in der stärksten Ofenhitze nicht geschmolzen oder verflüchtigt werden können. *B.*

Feuerluft, veraltete Bezeichnung für Sauerstoff.

Feueropal s. Opal.

Feuerstein. Klapproth analysirte einen Feuerstein von rauchgrauer Farbe, und fand ihn zusammengesetzt aus 98,00 Kieselerde, 0,50 Kalkerde, 0,25 Thonerde, 0,25 Eisenoxyd und 1,00 flüchtigen Theilen. Berzelius fand bei der Untersuchung eines Feuersteins aus dem Kreidelager bei Limhamn in Schonen, dass derselbe 0,117 Kali und 0,113 Kalkerde mit Spuren von Thonerde und Eisenoxyd enthielt, sowie aufserdem eine geringe Menge von einem kohlehaltigen, ohne Rückstand verbrennbaren Körper, von dem vermuthlich die dunkle, dem Rauchtopas ähnliche Farbe herrührte. Einen anderen Feuerstein (ein antikes Opfermesser) untersuchte Berzelius in der Absicht, die Ursache der Verwitterung an der Oberfläche desselben zu ermitteln. Der innere, nicht verwitterte Theil enthielt 0,134 Kali, 0,574 Kalkerde und 0,12 Eisenoxyd und Thonerde; die äufsere verwitterte Schicht dagegen, welche sich leicht, in Gestalt eines Mehles, abschaben liefs, enthielt 0,32 Kali und 0,32 Kalkerde. — Der Feuerstein bildet stets eine vollkommen amorphe Masse von mattem oder doch nur wenig glänzendem muschligen Bruche. Farbe ist besonders rauchgrau in's Schwarze; auch gefleckt. — Die Hauptlagerstätte der Feuersteine ist im Kreidegebirge, woselbst sie theils in wenig mächtigen Lagern, theils in knolligen Stücken auftreten. Ferner finden sich dieselben in sehr grofser Verbreitung als Geschiebe, von zerstörten Kreidefelsen herrührend. Auch als Gangmasse hat man den Feuerstein (oder doch eine feuersteinartige Masse) angetroffen, wie Freiesleben in seiner Oryktographie von Sachsen erwähnt, so z. B. in der Freiberger Gegend, die Mitte eines silbererzführenden Ganges ausfüllend. Endlich bildet er auch einen Gemengtheil des Puddingsteins (s. d.), und die Versteinerungsmasse verschiedener fossiler Thier-, auch wohl Pflanzenreste. Die Echiniten (s. d.) bestehen sehr häufig aus Feuersteinmasse. Durch Ehrenberg's schöne Entdeckung ist es bekannt, dass sehr viele (alle?) Feuersteine gewissermafsen als ein durch ein kieseliges Bindemittel zusammengekittetes Conglomerat von fossilen Infusionsthierchen zu betrachten sind. — Aus der Art des Vorkommens der Feuersteine, wie aus ihrer physischen und chemischen Beschaffenheit, ergiebt es sich, dass sie durch langsame Erhärtung einer Kieselgallerte entstanden. Die Bedingungeu zur Krystallisation der Kieselerde sind hierbei nur selten erfüllt worden, denn nur in wenigen Feuersteinen finden sich kleine Drusen von Quarzkrystallen. Dass die Hauptmasse derselben aus amorpher Kieselerde besteht, ergiebt sich aus ihrer Auflöslichkeit in kaustischer Kalilauge. Uebrigens scheint es, wenn verschiedene hierüber gemachte Beobachtungen Glauben verdienen, dass die Möglichkeit der Feuersteinbildung noch jetzt an gewissen Punkten der Erdoberfläche vorhanden sey, oder es doch wenigstens in historischer Zeit gewesen ist, indem man verschie-

dene Kunstproducte in Feuersteinmasse eingeschlossen gefunden haben will. — Der technische Gebrauch der Feuersteine ist zu behannt, als dass es darüber einer Erwähnung bedürfte. Man glanbte früher, dass nur gewisse in Frankreich vorkommende Feuersteinlager ein brauchbares Material zur Fabrikation der Flintensteine lieferten, hat sich aber in neuerer Zeit überzeugt, dass auch andere Länder mit solchem Materiale versehen sind. Soviel ist aber allerdings wahr, dass selbst in einem und demselben Feuersteinbruche nicht alle Feuersteinlagen sich gleich gut zur Bearbeitung zeigen. Die als Geschiebe vorkommenden Feuersteine eignen sich dazu am wenigsten, weil sie, wie es scheint, durch lange Berührung mit der Luft, einen gewissen Grad von Feuchtigkeit eingebüfst haben, der ihrer leichteren Spaltbarkeit nach beliebigen Richtungen förderlich seyn dürfte. Durch Einführung der Percussionsschlösser ist die Production der Flintensteine sehr gesunken. *Th. S.*

Fibrin s. Blut Bd I. S. 879 und Hämatogenkörper.

Fibroin bildet die Hauptmasse der Seide und sg. Herbstfäden, und stellt wahrscheinlich einen weit verbreiteten Bestandtheil des thierischen Körpers der niederen Classen dar.

Wenn man Seide mit Wasser, darauf mit Essigsäure längere Zeit auskocht, um Leim und Eiweifs vollständig zu entfernen, so bleiben Fäden übrig, welche von dem Faserstoff und den eiweifsartigen Körpern der höheren Thierclassen ihrer chemischen Zusammensetzung nach wesentlich verschieden sind. Die Fäden nämlich werden von concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch Galläpfelaufguss aus der sauren Lösung niedergeschlagen; in Essigsäure und Ammoniak erhalten sie sich unverändert. Von Kalilauge werden sie unter Zersetzung aufgenommen. Mulder[1]) fand folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.
C	49,11	49,27
H	6,50	6,50
N	17,67	17,02
O	26,72	27,21,

wovon er die Formel $C_{39}H_{31}N_6O_{17} = 3\ (C_{13}H_{10}N_4O_5) + HO + O$, d. i. 3 Aequivalente Leim + Wasser und Sauerstoff ableitete.

Dieselbe Substanz, verbunden mit Schwefel, Jod und Phosphor, fand Crookewit[2]) in den Schwämmen. *F.*

Fichtelit s. Harze, fossile.

Fichtenharz s. Pinusharz.

Fichtenöl s. Pinusöl.

Filter s. Filtriren.

Filtrirapparat s. Filtriren.

Filtriren. Die Operation des Filtrirens hat den Zweck, in Flüssigkeiten suspendirte feste Körper (Niederschläge) von jenen zu

[1]) Matuur-en Scheik. Archief D. III. p. 93. D. V. p. 281.

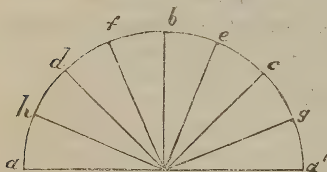
[2]) Scheik. Onderz. Deel. II. p. 1.

trennen. Dies geschieht vermittelst poröser Substanzen, welche die Eigenschaft haben, die Flüssigkeit leicht durch sich hindurch gehen zu lassen, ohne den festen Körpern zugleich den Durchgang zu gestatten. Das geeignetste Material, welches fast ausschliefslich bei chemischen Operationen angewandt wird, ist ungeleimtes Papier. (Ueber die Benutzung leinener und anderer Zeuge zum Durchseihen vergl. Coliren Bd. II. S. 331.) In die passende Form gebracht, heifst ein solches Stück Papier Filter und bildet einen Theil des Filtrirapparates, welcher aufserdem aus einem dem Filter zur Stütze dienenden Trichter und dem Filtrirgestell besteht, worauf der Trichter ruht (Taf. V., Fig. 14.). Die abfiltrirte Flüssigkeit nennt man Filtrat. Aufser gewissen Regeln, welche man beim Filtriren zu beobachten hat, ist auch die Form des Trichters, sowie die Gestalt und Beschaffenheit des Filters zu berücksichtigen.

Am gewöhnlichsten sind die Trichter von Glas, theils ihrer Wohlfeilheit, theils der gröfseren Reinlichkeit wegen. Trichter von Porcellan sind in den chemischen Laboratorien fast gänzlich verschwunden; metallene Trichter, besonders die von Platin, finden höchstens zum Filtriren flusssäurehaltiger Flüssigkeiten Anwendung.

Beim Filter unterscheidet man zwei Formen, das glatte und gefaltete Filter. Ersteres erhält man aus einem kreisförmig geschnittenen Stück Papier, indem man es zweimal faltet, so dass es die Gestalt eines Viertel-Kreises hat. Beim nachherigen Oeffnen bildet es einen Konus, dessen Wände unter einem Winkel von 60⁰ in der Spitze zusammenlaufen. Zur Aufnahme der glatten Filter bedient man sich daher am liebsten solcher Trichter, deren Bauch sich ebenfalls genau in einem Winkel von 60⁰ öffnet. Diese Form des Filters muss vorzugsweise da gewählt werden, wo es darauf ankommt, den Niederschlag möglichst vollkommen durch Auswaschen von dem Filtrat zu befreien. Wenn es sich aber mehr darum handelt, rasch zu filtriren, so verdienen die gefalteten Filter bei weitem den Vorzug. Eine leichte Methode, ein solches Filter anzufertigen, ist von Mohr (Lehrbuch der pharmaceutischen Technick S. 217) beschrieben; Man macht in einem kreisförmigen Stück Papier zuerst die Falte *a a'* (Fig. 3.), legt dann *a'* auf *a*, wodurch die Falte *b* entsteht. Man schlägt wieder auf, und legt *a* auf *b*, wodurch *d* entsteht; ebenso legt man *a'* auf *b*, wodurch die Falte *c* entsteht. Nun legt man *a'* auf *d*, wodurch *e* entsteht, und *a* auf *c*, wodurch *f* entsteht. Legt man ferner *a'* auf *c*, so entsteht *g*, und ferner durch *a* auf *d* entsteht *h*.

Fig. 3.



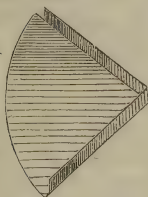
Alle diese Falten sind nach einer und derselben Seite, nämlich nach unten hervorspringend; keine derselben wird rückwärts gebogen, sondern die entgegengesetzt laufenden Falten werden zwischen diese vorhandenen hineingebogen.

Erst lege man *a'* auf *c* in die Falte *g*, und schlage nun *a'* rükwärts auf *g*, dann lege man *a'g*, die auf einander bleiben, auf *e* in die Falte *c* und schlage *a'g* rückwärts auf die äufsere Seite von *c*, zuletzt lege man *a'ge* auf *b* in die Falte *e* und schlage rückwärts auf *e*. Eben so fange man von der anderen Seite an: man lege *a* auf *d* und schlage

a zurück auf *h*, dann lege man *ah* auf *f* in die Falte *d* und schlage zurück auf *d*, ebenso *ahd* auf *b* in die Falte *f* und zurück auf *f*, dann *ahdf* auf *e* und zurück auf *b*. Nun liegen die beiden Hälften neben einander. Man knickt noch einmal *b* auf *e* rückwärts, reiſst das Ganze aus einander, und knickt die beiden Halbfalten bei *a* und *a'*; die Falten werden nun möglichst gleichförmig geordnet, und das Ganze in den Trichter bis tief in den Hals hinein gelegt. Für diese gefalteten Filter eignen sich am besten etwas spitzere Trichter mit einem Winkel von circa 50°, bei denen die Flüssigkeit das Filter weniger stark gegen die Seitenwände desselben andrückt.

Um die Filter kreisrund und von gleicher Gröſse zu schneiden, bedient man sich der Schablonen. Diese bestehen gewöhnlich aus kreisrunden Scheiben von Pappe oder Blech, um deren Rand man das überstehende Papier abschneidet. Zweckmäſsiger sind die von Mohr angegebenen Filterschablonen. Ein Stück Blech von der Form eines Viertelkreises (Fig. 4.), deren gerade Seiten mit einem 3^{mm} hohem aufgebogenem Rande versehen sind, dient zur Aufnahme eines zweimal gefalteten Stück Papiers. Um dieses zu halten, legt man darauf ein flaches Stück Blech, ebenfalls von der Form eines Viertel-Kreises, welches jedoch um ein Weniges kürzer ist, als die Unterlage, und schneidet dann mit einer Scheere die hervorragenden Enden des Papiers darum ab.

Fig. 4.



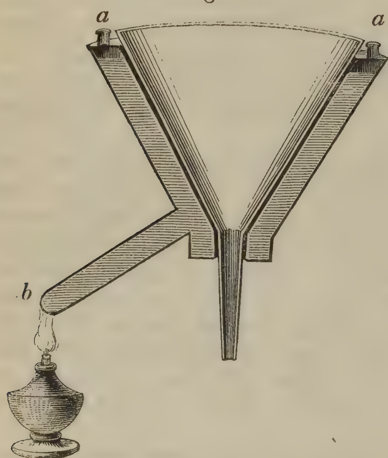
Ein untadelhaftes Filtrirpapier muss verschiedene Bedingungen erfüllen, je nach den Zwecken, wozu es benutzt werden soll. Im Allgemeinen muss es schnell filtriren, was einen gewissen Grad von Porosität voraussetzt, welche demselben gegenwärtig in vielen Fabriken dadurch ertheilt wird, dass man die nassen Bogen im Winter gefrieren lässt. In Folge der beim Gefrieren des Wassers eintretenden Ausdehnung desselben werden die Fasern gelockert und erhalten dadurch einen Grad von Porosität, worin alles andere Papier dem gefrorenen weit nachsteht. Auch aus schon fertigen langsam filtrirenden Papieren kann man auf ähnliche Weise ein gutes Papier herstellen.

Selbst die besseren Sorten des im Handel vorkommenden gewöhnlichen Filtrirpapiers hinterlassen beim Verbrennen eine nicht unbeträchtliche Menge Asche, die zum groſsen Theile von Substanzen herrührt, welche sich schon durch Behandlung mit Säure aus dem Papiere ausziehen lassen. Je mehr hieraus für quantitative Bestimmungen ein Nachtheil erwächst, um so mehr muss dem Analytiker daran liegen, ein an auflöslichen unorganischen Stoffen möglichst freies Papier zu erhalten. Man kann hierzu dadurch gelangen, dass man die scheibenförmig geschnittenen Stücke mit verdünnter Salpetersäure behandelt und darauf anhaltend mit destillirtem Wasser auswäscht; allein man wird diese mühsame und zeitraubende Operation nur dann vornehmen, wo man sich nicht im Besitz des vortrefflichen sogenannten schwedischen Filtrirpapiers setzen kann, einer Papiersorte, welche in Fahlun und Lessebo in Schweden mit einem Quellwasser, welches an Reinheit dem destillirten Wasser sehr nahe kommt, eigens für chemische Zwecke fabricirt wird. Dieses untadelhafte Papier hat nicht nur die Eigenschaft, dass es schnell filtrirt, weil es eben-

falls ausschliefslich im Winter fabricirt wird, sondern zeichnet sich hauptsächlich auch dadurch aus, dass es an verdünnte Säuren nichts abgiebt und beim Verbrennen nur Spuren von Asche hinterlässt, Eigenschaften, wodurch es sich von dem fälschlich in den Handel gebrachten schwedischen Papiere unterscheidet. Nach einer von Plantamour angestellten Analyse beträgt die Aschenmenge eines in Lessebo verfertigten Filtrirpapiers nicht mehr als 0,2 Proc. vom Gewicht des trocknen Filters, und dieser Aschenrückstand besteht nach ihm aus 63,23 Proc. Kieselerde, 12,83 Proc. Kalkerde, 6,21 Proc. Talkerde, 2,94 Proc. Thonerde, 13,92 Proc. Eisenoxyd.

Nicht selten kommt es vor, dass man siedende Flüssigkeiten zu filtriren hat, aus denen schon geringe Abkühlung die Ausscheidung der aufgelösten Substanz bewirkt. Hierzu ist von Plantamour ein sehr zweckmäfsiger Apparat vorgeschlagen, mittelst dessen die Flüssigkeiten während des Filtrirens auf jeder beliebigen Temperatur erhalten werden können. Derselbe besteht aus einem trichterförmigen Apparat von Blech, (wovon Fig. 5 einen Durchschnitt zeigt) mit doppelter Seitenwandung, die von allen Seiten geschlossen ist, und nur oben zwei zum Eingiefsen und zum Austreten des Dampfes bestimmte Oeffnungen *aa* besitzt. Am unteren Theile in der Mitte befindet sich eine runde Oeffnung, durch welche der Hals des in Vorrichtung eingesetzten Trichters mündet. Je nachdem man eine mehr oder weniger hohe Temperatur erzielen will, wird der hohle Blechapparat mit Wasser oder Oel gefüllt, und dieses von dem damit communicirenden Ausläufer *b* aus durch eine Spirituslampe erhitzt. Durch ein in die Oeffnung *a* gesenktes Thermometer kann die Temperatur genau beobachtet werden. Um die Abkühlung von oben oder Verdunstung des Lösungsmittels zu vermeiden, reicht es hin, den Trichter mit einer Glasplatte zu bedecken. Sehr bequem ist ein solcher Apparat zum Ausschmelzen und Filtriren von Fetten und fetten Oelen. Ricinusöl z. B. läuft durch das so erwärmte Filter in einem zusammenhängenden Strahle.

Fig. 5.



Beim Filtriren sind gewisse Regeln zu beachten, deren Vernachlässigung vielerlei Nachtheile veranlassen. Vor Allem muss das Filter, ehe man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage eingiefst, mit Wasser gleichförmig angefeuchtet werden, weil das trockene Filter, von vorn herein mit der trüben Flüssigkeit in Berührung, die kleinen Partikel der Niederschläge rasch in seine Poren aufsaugt und sich damit verstopft, so dass die Filtration später nur sehr langsam fortschreitet. Im Allgemeinen ist es rathsam, die zu filtrirenden Niederschläge, vor Allen

die körnigen, sich so viel als möglich erst zu Boden setzen und die mehr oder weniger klare Flüssigkeit zuerst durchlaufen zu lassen.

Um einen Verlust der zu filtrirenden Flüssigkeiten zu vermeiden, ist es besonders bei quantitativen Bestimmungen nothwendig, den äufseren Rand des Gefäfses, aus welchem ausgegossen wird, mit einer dünnen Schicht Talg zu bestreichen und die Flüssigkeit an einem Glasstabe herablaufen zu lassen, den man in einem spitzen Winkel an den Rand desselben anlegt. Beim Eingiefsen in das Filter ist ferner zu beachten, dass der Strahl nicht gerade in die Spitze desselben fällt, sondern die Seitenwand trifft, da im ersteren Falle fast regelmäfsig die ersten Tropfen wieder herausspritzen und verloren gehen. Endlich muss man aus gleichem Grunde auch darauf Acht haben, dass das Filtrat aus dem Trichterhalse an der Seitenwand des zu seiner Aufnahme bestimmten Gefäfses hinunterläuft und nicht mitten in die sich darin ansammelnde Flüssigkeit von oben herabtropft. Hinsichtlich der Vortheile, welche man sich für's Filtriren zuweilen schon durch die Art der Fällung bereiten kann, vergl. den Art. Fällung. Ueber Auswaschen der Niederschläge s. Auslaugen, Bd. I. S. 644.

Aufser den angeführten giebt es noch eine unzählige Menge anderer Filtrirapparate, die in der Technik die mannigfaltigste Anwendung finden. Dahin gehören unter Anderen die Filtration des aus Steinkohlen bereiteten Leuchtgases durch Kohle, um darin Naphtalin und andere feste Kohlenwasserstoffe zu condensiren, welche so häufig die Gasleuchtungsröhren verstopfen, ferner die bekannte Filtration der Zuckerlösungen und endlich die mannigfaltigen Methoden, um trübes Flusswasser zu klären und trinkbar zu machen, welche fast sämmtlich darin übereinstimmen, dass das Wasser durch abwechselnde Lagen von Holzkohle, gröberen und feineren Sand u. s. w. langsam hindurchfiltrirt[1]), ein ähnlicher Vorgang als der, dem das Quell- und Brunnenwasser seine Reinheit verdankt. *Mr.*

Filtrirpapier s. Filtriren.

Fingerhutbitter s. Digitalin Bd. II. S. 603.

Firnisse (*Vernis*, *Varnish*). Mit dem Worte Firniss bezeichnet man im allgemeinsten Sinne eine Flüssigkeit, welche nach ihrer Ausbreitung in dünnen Lagen auf der Oberfläche trockener Körper bald trocknet und eine glänzende, harte, durchsichtige Bedeckung derselben liefert, die von Wasser nicht aufgelöst wird. Im engeren Sinne versteht man darunter Leinöl, welches so zubereitet ist, dass es entweder für sich allein, oder mit harzigen Körpern gemischt, zum glänzenden durchsichtigen Ueberzug, oder als Malerfirniss, mit mancherlei Farbstoffen angerührt, zum Auftragen dauerhafter gefärbter Bedeckungen für die verschiedenartigsten Gegenstände dienen kann. Lackfirnisse dagegen heifsen die Lösungen von Harzen in anderen Flüssigkeiten, als den trocknenden Oelen, welche zum Anfertigen ähnlicher Ueberzüge benutzt werden. Fette oder Oel-Lackfirnisse nennt man aber Lösungen von Harzen in Leinöl oder Leinölfirniss, denen jedoch meistens Terpenthinöl zur Verdünnung zugesetzt wird.

Die Chinesen sollen die Kunst des Lackirens zuerst gekannt haben,

---

[1]) Knapp, chemische Technologie. Bd. II. S. 20 ff.

aber nach Plinius soll auch Apelles schon seine Gemälde mit einem Firniss (*Atramentum*) überzogen haben, der die Lebhaftigkeit der Farben glänzender hervortreten liefs und sie vor jedem nachtheiligen Einfluss des Staubes u. s. w. bewahrte.

Die Chinesen sollen den harzigen Saft mehrerer Baumarten, namentlich der *Aylanthus glandulosa* aus der Familie der Terebinthinaceen, die sie durch Einschnitte bis auf den Splint verwunden, zu verschiedenen Jahreszeiten einsammeln, durch Leinwand giefsen und wohlverschlossen aufbewahren. Dieses weiche Harz, welches schwarz ist, wird bei dem Gebrauch in ätherischem Oele gelöst. Sie sollen auch andere ähnliche, weniggefärbte, dickflüssige Harze besitzen und z. B. zum Ueberziehen der Vergoldungen u. s. w. benutzen. Versuche mit den aus China gebrachten Harzen sowohl, wie mit Harz, welches aus demselben aber in Frankreich gezogenen Baume gewonnen war, haben keine befriedigende Resultate geliefert.

Wir sehen uns gezwungen, unsere Firnisse meistens auf umständlicherem Wege zu bereiten. Das wichtigste Material für unsere besten und dauerhaftesten Firnisse ist das Leinöl, was nur für einzelne besondere Zwecke mitunter durch Mohn- oder Nussöl ersetzt wird. Alles, was von ersterem zu sagen ist, gilt auch für die letzteren.

Das gewöhnliche Leinöl besitzt zwar die Eigenschaft ebenso, wie alle sogenannten trocknenden Oele, an der Luft zu einer zähen, festen, durchsichtigen Masse einzutrocknen, aber es findet dies nur sehr langsam und auch nach langer Zeit, in jeder Beziehung nur unvollständig Statt. Weit vollkommner treten diese Eigenschaften hervor, wenn die trocknenden Oele, namentlich das Leinöl, welches hierin am ausgezeichnetsten und zugleich am billigsten ist, längere Zeit einer erhöhten Temperatur und dem Einflusse der Luft ausgesetzt oder gar mit etwas Bleiglätte erhitzt wird.

Kommt es nur darauf an, einen zähen Firniss zu bereiten, so darf das Leinöl nur rasch erhitzt und bis zu der gewünschten Consistenz auf seiner Siedetemperatur erhalten werden. Vor allen Dingen ist darauf zu sehen, dass das Leinöl, welches man verwendet, möglichst alt, d. i. durch Ablagern soviel als thunlich von allen eiweifsartigen, schleimigen Theilen frei sey. Kann man sich kein solches Oel verschaffen, so ist ein erprobtes Hülfsmittel, dasselbe mit seinem gleichen Gewichte heifsen Wassers tüchtig durchzuschlagen. Nach einer Stunde schwimmt das Oel oben auf, man nimmt es klar davon ab und schüttelt oder schlägt es nochmals mit seinem halben Gewichte einer ziemlich concentrirten Lösung von Kochsalz. Diese scheidet sich schneller und vollständiger als Wasser von dem Oele ab und nimmt die schleimigen Theile dadurch heraus. Wird hierfür nicht gesorgt, so verkohlen sich diese Theile bei dem Firnisssieden und bringen nicht allein eine sehr dunkle Färbung des Firnisses hervor, sondern bleiben als harte kohlige Krümchen darin suspendirt, was bei dickem Firniss, der nicht filtrirt werden kann, natürlich als grofser Uebelstand betrachtet werden muss. Ferner ist darauf zu achten, dass die von dem Oele nicht bedeckten Ränder des Gefäfses nicht zu heifs werden, weil dadurch zuerst ebenfalls starke Färbung des Firnisses, später aber Verkohlung erfolgt und aufserdem das Entzünden des Firnisses fast immer nur hierdurch veranlasst wird. Mag man eines noch so zähen Firnisses bedürfen, die Entzündung sollte stets sorgfältig wegen der dabei unvermeidlichen

Einmengung harter geschmolzner Kohle vermieden werden. Kocht man das Oel in Thongefäfsen, so erhält man leicht weniggefärbte Firnisse. In ganz flachen Porzellanschalen kann man auf einer kleinen Spirituslampe Firnisse mit ganz heller Farbe von jeder beliebigen Zähigkeit kochen, je nach der Zeit, die man sie bei einer den Kochpunkt nicht ganz erreichenden Temperatur erhält. Hier ist jede zu starke Erhitzung der nicht bedeckten Gefäfswände ausgeschlossen. In kupfernen Kesseln pflegt man den Firniss im Grofsen zu kochen; schon durch das Kupfer tritt eine einigermafsen dunklere Färbung ein; von dem nachtheiligsten Einfluss aber ist es, dass man ganz allgemein die Erhitzung nicht blofs von dem Boden ausgehen, sondern selbst bei eingemauerten Kesseln das Feuer dieselben umspülen lässt. Kommt es darauf an, farblosen Firniss zu erzeugen, so wird man daher in Thongefäfsen, deren Boden allein erhitzt wird, kochen müssen, und zwar bei einer nur sehr langsam gesteigerten, jedoch nie das Kochen erreichenden Temperatur; soll der Firniss sehr zähe werden, so muss er sehr lange auf diese Weise gekocht werden. Handelt es sich aber nur um zähen Firniss und ist die Farbe gleichgültig, so erhitzt man das Oel in einen kupfernen Kessel rasch, jedoch nur am Boden bis zum Kochpunkt. Hierbei tritt ein Zeitpunkt ein, wo das Oel stark zu steigen beginnt, und man hat oft nicht mehr Zeit genug, um durch Mäfsigung oder Entfernung des Feuers, oder durch Ausschöpfen das Ueberfliefsen zu verhindern. Am besten ist es deshalb, ein offnes leicht handhabbares Gefäfs mit kaltem, schon fertigem Firniss in Bereitschaft zu halten und diesen zur Abkühlung zuzugiefsen, alle Gefahr wird hierdurch beseitigt und der Fortgang der Operation nicht gestört. Ungekochtes Leinöl darf aber nicht genommen werden, weil dies durch seinen Gehalt an Feuchtigkeit und schleimigen Theilen das Uebersteigen noch vermehren, und die Beendigung der Firnissbereitung aufs Neue verzögern würde. Eine sehr lobenswerthe Praxis ist es, den mit dem Kochen beschäftigten Arbeiter, sobald das Oel heifs geworden, fortwährend mit einer grofsen, fein durchlöcherten Kelle Oel ausschöpfen und von so hoch als möglich wieder in den Kessel ausfliefsen zu lassen.

Der Firniss für die Buchdrucher- und Kupferdruckerschwärze muss vorzugsweise sehr dick, zähe und schnell trocknend seyn. Es können für diese Zwecke die genannten Eigenschaften durch Zusätze von Bleioxyd u. dgl. beim Kochen nicht gesteigert werden, weil der Firniss sonst zu klebrig wird, nicht von dem Metall loslässt und die Typen verschmiert. Man hat früher vielerlei besondere Verfahren, zum Theil höchst gefährliche, oft ganz zweckwidrige befolgt, um diese Präparate anzufertigen. So pflegte man ihn in mit dichtschliefsenden Deckeln oder Helmen versehenen Blasen zu sieden. Der Nachtheile waren dabei sehr viele, der Vortheile fast gar keine. Da es hier auf die Farbe gewöhnlich gar nicht ankommt, so darf man das Oel unter den oben angegebenen Vorsichtsmafsregeln nur längere Zeit bei stark erhöhter Temperatur behandeln, um möglichst starken Firniss zu erhalten. Selbst für Kupferdruckfarbe ist das Anzünden des Firnisses nicht allein überflüssig, sondern auch schädlich, wenngleich die Arbeit schneller vollendet wird. Da hier eine hohe Temperatur erforderlich ist und meist sehr grofse Mengen auf einmal angefertigt werden, so ist es doppelt anzurathen, das Sieden in einem abgesonderten Schuppen vorzunehmen, damit, wenn trotz guter Einmauerung des am zweckmäfsigsten nicht zu

tiefen, sondern mehr flachen Kessels dennoch Entzündung eintreten sollte, keine Feuersgefahr entstehe. Unter Dach muss gesotten werden, denn wenn Regen in den siedenden Firniss fällt, so kann eine so heftige Dampfentwickelung entstehen, dass das meiste Oel überkocht. Es ist jederzeit gut, beim Firnisskochen einen Deckel zur Hand zu haben, entweder von Metall und sehr genau schliefsend, oder auch nur von Holz und mit einem dicken Wulst von Packleinwand, die man feucht erhält, in der Weise ringförmig an seiner Unterseite beschlagen, dass derselbe leicht vollkommen dicht auf die Ränder des Kessels aufgedrückt werden kann, damit das durch Zufall entzündete Oel hierdurch augenblicklich gelöscht werden könne.

Ein auf die angegebene Weise bereiteter Firniss entspricht allen Anforderungen in Betreff der Haltbarkeit, er übertrifft darin sogar bedeutend alle mit anderen Zusätzen gekochte trocknende Oele, aber er trocknet nicht so schnell, als wenn dieselben mit Bleiglätte oder Mennige gekocht werden. Die Vorschriften in Betreff der beim Firnisskochen zu machenden Zusätze sind unzählige, zum Theil ändern sie sich nach dem erforderlichen schnelleren oder langsameren Trocknen, z. Th. sind sie von ganz anderen Rücksichten eingegeben, z. Th. sind sie völlig nutzlos. Die Bleiverbindungen sind von dem gröfsten Einfluss auf das Trocknen der Oele, aber sie dürfen nicht in zu grofser Menge angewandt werden, weil sonst der Firniss gallertartig wird. Es bildet sich Bleipflaster, was sich in dem Oele auflöst, das Trocknen zwar nicht hindert, bei zu grofser Menge aber den Firniss nicht hinlänglich zähe nach dem Trocknen lässt. Firniss, der zu viel Blei enthält, ist, dem Einfluss der Sonne und der Luft ausgesetzt, nicht haltbar. Von Bleiglätte und Mennige sollte man nie mehr als 3 Loth, von Bleiweifs nicht über 4 Loth auf das Pfund Oel anwenden. Letzteres wirkt am langsamsten und schwächsten. Ganz zu verwerfen ist die Methode, einen Theil des Leinöles mit viel Bleioxyd stark zu kochen, so dass die fetten Säuren beinahe ganz mit Bleioxyd gesättigt werden, und diese Masse mit einem nur wenig gekochten oder gar ungekochten Leinöle zu vermischen. Es liefert dies Verfahren einen schlechten, unhaltbaren, nur an der Oberfläche leicht trocknenden Firniss.

Der chemische Process des Firnisssiedens ist nicht hinlänglich aufgeklärt. Die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft wird durch Erhöhung der Temperatur sehr gesteigert. Nach Versuchen von Saussure nehmen die trocknenden Oele, bei gewöhnlicher Temperatur anfangs langsam Sauerstoff auf, erlangen aber in einem gewissen Stadium der Oxydation plötzlich eine viel gröfsere Anziehungskraft für den Sauerstoff. Bis zu diesem Grade der Oxydation oder nur in einen Zustand, in dem sich das Oel aus unbekannten Gründen ebenso verhält, sucht man dasselbe durch Erhitzen an der Luft zu bringen, wird es alsdann in dünnen Lagen der Luft dargeboten, so sättigt es sich sehr rasch vollständig mit Sauerstoff und verwandelt sich in die zähe feste Firnissdecke. Ist dagegen die Oxydation erst im Beginne oder das Oel nur kurze Zeit und schwach erhitzt worden, so dauert es lange, bis das Oel bei gewöhnlicher Temperatur sich so weit mit dem Sauerstoff sättigt, dass die langsame Sauerstoffaufnahme in eine rasche Oxydation übergeht. Man könnte also den Firniss als Oel bezeichnen, was durch Sauerstoffaufnahme oder hohe Temperatur bereits so verwandelt ist, dass es, der Luft dargeboten, sogleich in die rascheste Oxydation versetzt wird, sich verharzt, wie man zu sagen pflegt.

Es ist bekannt, dass sehr lange an der Luft gestandenes Leinöl so leicht wie dünner aus frischem Oele gesottener Firniss trocknet. Saussure liefs frisches Nussöl 8 Monate in Berührung mit Sauerstoff, es nahm nur sein dreifaches Volumen davon auf, in den auf die 8 Monate folgenden 10 Tagen aber sein 60faches. Rührten die trocknenden Eigenschaften dieser Oelarten daher, dass die Schleimtheile, welche in den frischen Oelen enthalten sind, allmälig sich veränderten und ihren Zustand der Umsetzung auf die Oelsäure übertrügen[1]), so müsste das Sieden, was jene Stoffe unbestreitbar zerstört, offenbar die trocknenden Eigenschaften nicht vermehren, sondern vermindern, und man müsste durch fleifsiges Schütteln mit Wasser, oder durch Reinigen mit Schwefelsäure sehr schlecht trocknende Oele erhalten, am allerwenigsten aber könnte sich trocknende Oelsäure verdicken, was Alles der Erfahrung widerspricht.

Andere glauben, das Firnisssieden habe den Zweck, das Oel ganz von Wasser zu befreien und die schleimigen Theile zu zerstören. Dies ist ebenfalls nicht ausreichend, sonst müssten andere Reinigungsmethoden des Oeles, wo Sauerstoffaufnahme desselben nicht stattfinden kann, ebenso gut Firniss liefern, wie das Sieden, was ebenfalls nicht der Fall ist. Die Vortrefflichkeit der Methode, das Oel während des Siedens stets auszuschöpfen und durch die Luft in den Kessel zurückfallen zu lassen, gründet sich namentlich auf das Verhalten der Oele im heifsen Zustande gegen die Luft, und Jeder, der es einmal mit gehöriger Umsicht versucht hat, wird das Resultat dieses Verfahrens loben. Man bedarf wegen der fortwährenden Abkühlung eines etwas stärkeren Feuers, man erhält helleren Firniss.

Was nun die Einwirkung des Bleioxydes betrifft, so halte ich dafür, dass es nur dazu dienen soll, mit der in den trocknenden Oelen enthaltenen Margarinsäure ein Pflaster, eine trockene harzige Materie zu bilden, die Fettigkeit des Margarins zu vernichten. Wird mehr Bleioxyd angewandt, so entsteht viel ölsaures Bleioxyd, was sich in dem Oel gallertartig auflöst und als Pflaster beim Trocknen einen trüben, schmierigen, wenig zähen und fest werdenden Firnissüberzug bildet.

Zinkvitriol wird häufig als ein Trockenmittel beim Sieden des Firnisses zugesetzt, jedoch stets mit Bleiglätte zugleich; es ist sehr fraglich, ob es in der That von dem beabsichtigten Nutzen ist. Im Gegentheil wäre es wohl möglich, dass man nur diejenigen Firnisse dadurch verbessert, denen zu viel Bleioxyd zugesetzt ist. Die Schwefelsäure des Zinkvitriols fällt das überschüssige Bleioxyd als ganz unwirksames schwefelsaures Salz und verhindert so die Einmengung von zu viel Bleipflaster; das entstehende Zinkpflaster ist so hart, dass es sich wie ein pulverförmiger Stoff in dem Oele verhält und nicht eine gallertartige Lösung liefert.

Vielleicht verhält es sich mit der Bedeutung des sehr grofsen Zusatzes von Umbra, den Viele beim Sieden dunklen Firnisses vorschreiben, noch weniger rationell. Jedenfalls sind diese Ingredienzien nicht nöthig zur Bereitung eines allen Anforderungen entsprechenden Firnisses, letzteres namentlich in so grofser Menge angewandt, wie häufig angerathen, giebt einen sehr starken Bodensatz, durch den viel Firniss verloren geht. Zusätze, wie gebrannte Knochen, häufig Beinweifs ge-

---

[1]) Siehe Geiger's Handbuch der Pharmacie; neue Bearbeitung: trocknende Oele.

nannt, weifses Fischbein u. dergl., sind jedenfalls nutzlos und durch den Verlust, den sie erzeugen, nur nachtheilig. Zweckmäfsig ist es, die Bleiglätte und die übrigen Zusätze erst, nachdem das Oel stark erhitzt ist, zuzusetzen, weil es sonst kaum zu vermeiden ist, dass sie sich an dem Boden sammeln, wodurch das in ihnen eingeschlossene Oel zu stark erhitzt und mindestens ein Dunkelfärben des Firnisses bewirkt wird. Aber man muss dabei die Vorsicht nie aufser Acht lassen, die Ingredienzien unmittelbar vorher auf einer warmen Platte stark zu trocknen und nur ganz allmälig zuzusetzen, weil die in ihnen stets enthaltene Feuchtigkeit ein starkes Schäumen des Oeles bewirkt und leicht ein Ueberfliefsen veranlassen kann.

Es wird häufig angerathen, Zwiebeln, Mohrrüben, Brotstücke mit dem Oele zu sieden, angeblich sollen sie die schleimigen Theile anziehen und in sich aufnehmen; dies ist nicht der Fall. Man soll gewöhnlich den Firniss so lange sieden, bis diese Substanzen braun werden, und hierin liegt der einzige Nutzen, den diese Körper haben können, sie zeigen nämlich durch ihr Braunwerden an, dass das Oel bereits seiner Siedetemperatur nahe ist. Für ganz schwache, dünnflüssige Firnisse reicht diese Erhitzung unter gewöhnlichen Umständen aus, da bei den meist sehr schlecht eingerichteten Feuerungen und bei der Gewohnheit, nicht zu rasch anzufeuern, das Oel bereits lange Zeit erwärmt, dem Einfluss der Luft ausgesetzt war. Bringt man aber möglichst rasch, wodurch viel Zeit erspart wird, das Oel zu seinem Siedepunkt, so ist die Zwiebel viel früher braun, als das Oel in der Hitze genügend Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, überhaupt die erforderlichen Veränderungen erleiden konnte, wofür es keineswegs gleichgültig ist, wie lange Zeit das Erhitzen dauert, und wobei eine niedrigere Temperatur bei längerer Dauer eine höhere aber kurz wirkende vollständig ersetzen kann. Deshalb schreiben auch Viele namentlich bei Anwendung der Brotrinden vor, 5 — 6 Brotrinden nach einander einzutauchen und jedesmal ihr Braun- und Brüchigwerden abzuwarten. Ist die Menge des Firnisses unbedeutend, so verhindert ein grofses Stück Brot, durch die Verdampfung seiner Feuchtigkeit, das Ueberhitzen des Oeles, aber wer einige Uebung im Firnisssieden hat, erkennt diesen Punkt noch viel leichter an dem zu starken Sieden und dem dicken schweren weifsen Rauche, der sich nie entwickeln soll und nur einen unnützen Oelverlust herbeiführt. Man hat angerathen, wenn das Oel bis zu seinem Siedepunkt erhitzt sey, von Zeit zu Zeit mit einer grofsen Bürste Wasser auf die Oberfläche zu sprützen; es ist dies ein nur mit grofser Vorsicht auszuführendes Verfahren. Ich habe nicht ermitteln können, ob es in der That den so sehr gerühmten Erfolg hat, im Kleinen, wo jedoch die Oeloberfläche ohnedies stets sehr grofs im Verhältniss zur Masse zu seyn pflegt, habe ich keinen Vortheil bemerken können. Etwas zu viel Wasser, was in dem Oel niedersinken würde, kann ein explosionartiges Herumwerfen des ganzen Oeles veranlassen.

Anfangs schäumt alles Oel einen leichten gelben Schaum auf, dann pflegt gutes Oel eine kurze Zeit ruhig zu fliefsen und wenn man helle Firnisse erhalten will, so muss dies sich nicht ändern. Bei starkem Erhitzen erscheint bald darauf dicker, dunklerer Schaum; es ist zweckmäfsig, diesen so gut als möglich mit einer Schaumkelle abzuheben, zuletzt bildet es zwar zähe, aber nicht consistente Blasen am Gefäfsrande,

die selbst durch eine feine Schaumkelle zurückfliefsen; diese sind nicht schädlich und brauchen nicht abgenommen werden, aber die Erhitzung darf dann ja nicht mehr gesteigert werden.

Die Stärke des Firnisses probirt man, indem man einige Tropfen auf eine kalte Glasplatte fallen und vollständig erkalten lässt. Man darf aber nach dem Aussehen nicht die Farbe des Firnisses beurtheilen, denn er erscheint auf diese Weise fast immer hell genug, sondern muss die Glasplatte auf ein weifses Papier legen. Für sehr helle Firnisse pflegt man, nachdem sie bei langsamem Ansteigen und nicht bis zum völligen Sieden reichender Temperatur zur genügenden Zähigkeit gebracht worden sind, folgendes Bleichverfahren anzuwenden. In drei Zoll hohe, hinreichend lange und breite Blech- oder besser Bleikasten, deren dichtschliefsender Deckel von einer weifsen Glasplatte gebildet wird, bringt man einen halben Zoll hoch Wasser, giefst darauf 1 — $1\frac{1}{2}$ Zoll hoch Firniss und setzt dieselben einen Sommer über den Sonnenstrahlen so viel als möglich aus. Für rothe, namentlich aber für blaue Farben, welche mit einem Leinölfirniss gemengt werden sollen, kann man den Firniss gar nicht weifs genug erhalten; man wählt dazu deshalb bisweilen Mohnöl. In Flaschen, namentlich wenn sie nicht von weifsem Glase sind, bleicht die Sonne den Firniss sehr wenig. Durch ganz ruhiges Stehen in der Sonne oder auch nur an mäfsig warmen Orten verbessert sich jeder Firniss wesentlich, indem sich die kleinsten darin suspendirten Unreinigkeiten allmälig zu Boden senken.

Liebig hat ein vortreffliches, bereits praktisch mit dem allergenügendsten Erfolge vielfach erprobtes Verfahren, um möglichst hellen Firniss zu erhalten, angegeben. Es findet solcher Firniss nur wegen seiner geringen Consistenz und Zähigkeit und etwas langsameren Trocknens eine Beschränkung in seiner Anwendbarkeit, er trocknet aber dessenungeachtet vollständig und ist sehr wenig gefärbt.

Auf jedes Pfund Leinöl wird ein Loth feingeriebene Bleiglätte zugesetzt und gut damit gemengt, alsdann 3 Loth Bleiessig hinzugefügt und während einer Woche täglich öfters gut umgeschüttelt. Bei ruhigem Stehen scheidet sich die wässerige Lösung von Bleizucker, in der eine Menge weifsen Schlammes suspendirt ist, unten ab, und obenauf schwimmt der weingelbe Firniss. Ist er weifslich getrübt, so darf man ihn nur durch Baumwolle, die man in die Spitze eines Trichters lose eindrückt, giefsen, um ihn vollkommen hell zu erhalten. Bringt man den Firniss mit dem Bodensatz in die oben beschriebenen Bleikasten, so bleicht er im Sommer schon in 4 Wochen so sehr, dass er fast farblos genannt werden kann. Er enthält 3 — 5 Proc. Bleioxyd in Lösung und trocknet bei mäfsiger Wärme in 24 Stunden vollkommen. Sollte es wünschenswerth erscheinen, so kann man durch Schütteln mit sehr verdünnter Schwefelsäure alles Bleioxyd entfernen. Er scheint jedoch alsdann etwas weniger rasch trocknende Firnissdecken zu bilden. — Die wässerige Lösung von Bleizucker, von der man den Firniss abgenommen hat, wird durch Filtriren von den darin schwimmenden festen Theilen befreit, durch Schütteln mit Bleioxyd wieder in Bleiessig verwandelt und so immer wieder zu demselben Zwecke verwandt.

Um auf Papiertapeten und dergleichen Tuchscheererwolle oder Gold zu befestigen, bedarf man einer Art Firniss, die von Vielen für mit Bleiweifs angeriebenen Leinölfirniss gehalten wird. Es ist dies aber eigentlich Leinölbleipflaster und muss auf folgende Weise berei-

tet werden, indem nur mit Bleiglätte, oder Bleiweifs gekochtes Bleipflaster, wenn es mit Terpenthinöl verdünnt wird, stets durch das dünne Papier hindurchschlägt. Leinöl wird durch gelindes Erhitzen zu einem dünnen Firniss eingekocht, dann mit Kali- oder Natronlauge zu einer vollständigen Seife gekocht, was schwierig von Statten geht. Der mit viel Wasser verdünnte Seifenleim wird mit Bleiessig vollständig gefällt und die klebrige Masse in hinreichendem Terpenthinöl gelöst, um sich gut zum Druck zu eignen.

Die gröfste Verwendung finden die mit Glätte gekochten Leinölfirnisse, um mit pulverigen Farbstoffen gemischt, als Malerfarben zu dienen, oder mit verschiedenen Harzen die sogenannten fetten Lackfirnisse zu bilden. Glänzender jedoch werden die Firnissüberzüge, wenn nur gekochtes Leinöl zur Lösung der Harze verwandt wird, aber sie trocknen langsamer.

Von allen Firnissarten sind die fetten oder Oellackfirnisse am schwersten zu bereiten, Vorsicht und Geschicklichkeit werden dabei gleich in Anspruch genommen. Bernstein oder Copal, in Leinöl gelöst und mit Terpenthinöl verdünnt, sind die gewöhnlichsten Producte dieser Art. Zusätze, wie dicker Terpenthin oder gar Colophonium, können keine Billigung finden; sobald dieselben einigermafsen beträchtlich sind, veranlassen sie sehr leicht ein Reifsen und Springen der lackirten Oberflächen. In England pflegt man Animeharz, in Leinöl gelöst, den Bernstein- und Copalöllackfirnissen zuzusetzen, wodurch ihre Härte etwas gemildert wird und dieselben eine noch schönere Politur annehmen, jedoch auf Kosten der Haltbarkeit. Es soll dies nicht wie Terpenthin, das Reifsen veranlassen. Ich glaube aber, dass ein starker Leinölfirniss der beste Zusatz ist und bleibt. Bei der Verfertigung dieser Firnisse verfährt man, wenn auf möglichste Helligkeit nicht Rücksicht genommen werden muss, auf folgende Weise: Man schmilzt in einem Kessel, der bis zu zwei Drittheilen angefüllt, die ganze fertige Firnissmasse fassen kann, den Bernstein, oder leichter noch Bernsteincolophon oder den Copal. Das Feuer darf nur den untersten Theil des Bodens erhitzen und es muss lebhaft gerührt werden, damit einzelne Theile des Harzes nicht überhitzt werden. Viele pflegen irdene glasirte Töpfe zu dieser Operation anzuwenden. Es ist dies nicht allein gefährlich, sondern für Jeden, der öfters und etwas gröfsere Mengen Oellackfirniss anfertigt, auch kostspielig, weil die Töpfe nur einmal zu gebrauchen sind. Hohe, oben verengte kupferne Blasen, die am gewöhnlichsten verwandt werden, sind ebenfalls wenig zweckmäfsig; es lässt sich schlecht darin rühren; am bequemsten sind halbkugelförmige Kessel. Man richtet das Loch, in welches der Kessel gesetzt werden soll, so ein, dass er bis zu $\frac{1}{3}$ seiner Höhe in dasselbe hineingeht und verkleinert es noch während der Schmelzung des Harzes durch einen Ring von Eisenguss, so dass der Kessel nur wenig in den Herd hereinreicht und das Feuer nur den alleruntersten Theil des Bodens unmittelbar heizen kann. Holzkohlenfeuerung ist am besten, weil Holzfeuer zu ungleich und rasch heizt. Der Bernstein, noch mehr aber der Copal, entwickeln viel Dampf beim Erhitzen und blähen sich stark auf, man muss durch Umrühren eine fortwährende Berührung der erhitzten Kesseltheile mit der zu schmelzenden Masse zu erzielen suchen. Es bedarf einer ziemlich hohen Temperatur, bis die Harze vollständig geschmolzen sind und man muss dieselbe so hoch steigern, als es angeht,

ohne dadurch die Harze zu braun werden oder gar anbrennen zu lassen. Der Bernstein darf nicht stark schäumen, der Copal ist ohnedies nicht wohl zu hinreichendem Schmelzen und dünnem Fluss zu bringen. Um die Harze unter möglichst wenig Ueberhitzung zu schmelzen, hat man kupferne Trichter, in welche man einen Sack von Drahtgeflecht, mit den Harzen angefüllt, so aufhängt, dass er nirgends die Wandungen berührt. Auf den Trichter wird ein dichtschliefsender Deckel gekittet, und der ganze Apparat so in ein Kohlenbecken mit hohen Füfsen gestellt, dass die Trichterröhre durch den Rost gesteckt wird und den schmelzenden Copal in ein darunter gestelltes Gefäfs fliefsen lässt. Während die Harze schmelzen, erhitzt man in einem anderen Kessel bereits ohne Bleioxyd zu einem guten Firniss gekochtes Leinöl, giefst hiervon, wenn es siedet, langsam unter beständigem Umrühren allmälig die beabsichtigte Menge zu dem möglichst stark erhitzten Harze, und senkt den Kessel tiefer in den Ofen. Beide Ingredienzien müssen möglichst heifs seyn, namentlich der Copal, den man unmittelbar vor dem Zusammenbringen so warm werden lässt, dass er stark steigt. Ist die Temperatur beider nicht hoch genug, namentlich aber das Oel zu kalt, und wird nicht fleifsig gerührt, so zieht sich aller Copal leicht zu einem Klumpen zusammen, der fast gar nicht mehr zu verwerthen ist, da er nicht mehr geschmolzen werden kann, ohne fast schwarz zu werden. Man lässt das Gemische etwa zehn Minuten sieden, bis es ganz klar wird, was man leicht an einem auf Glas geworfenen Tropfen sehen kann und versucht, ob der erkaltete Firniss hinreichend zähe geworden, sonst fährt man noch einige Zeit mit dem Erhitzen fort. Man hebt alsdann den Kessel vom Feuer, lässt ihn eine kurze Weile abkühlen, bis zu 140° ungefähr, und setzt nun langsam vorher stark erhitztes Terpenthinöl, so viel als nöthig, zu. Ist der Firniss zu heifs, so kann leicht ein Uebersteigen durch die plötzliche Verflüchtigung des Terpenthinöls entstehen, giefst man aber einen recht dünnen Strahl unter schnellem Umrühren zu, so nimmt man dies bei einiger Aufmerksamkeit zeitig genug wahr, um nicht zu viel Terpenthinöl zuzusetzen, ehe hinlängliche Abkühlung erfolgt ist. Sehr vortheilhaft für die Klarheit des Firnisses ist es aber, wenn die Mischung möglichst warm erfolgt, und man scheut deshalb nicht den Verlust durch Verdampfen eines Theiles des Terpenthinöls, eine Vorsicht, die jedoch von manchen Verfertigern zu sehr übertrieben wird, wodurch nutzlos oft die ganze Hälfte des Terpenthinöls verdampft. Nachdem der Firniss sich einigermafsen gesetzt und abgekühlt hat, wird er durchgeseiht und in passenden Gefäfsen an mäfsig warmen Orten aufbewahrt. Er soll, bevor er 6 Monate gestanden hat, eigentlich nicht verwandt werden. Um seine Güte schneller zu erlangen, soll es vortheilhaft seyn, ihn von Zeit zu Zeit, jedoch ohne ihn umzurühren oder zu schütteln, etwas erwärmen und wieder erkalten zu lassen. Mit bleioxydhaltigem Leinölfirniss gekochte Oellackfirnisse trocknen schneller, haben aber keinen so schönen Glanz.

10 Pfund Copal oder Bernstein, 20 — 30 Pfund Leinöl, 25 — 30 Pfund Terpenthinöl sind mittlere Verhältnisse von den vielen Vorschriften, die für die Oellackfirnisse gegeben werden. Für schnell trocknende Copalfirnisse nimmt man oft weit weniger Leinöl, oft kaum das gleiche Gewicht des Harzes an Oel und desto mehr Terpenthinöl; der Bernstein bedarf zu seiner genügenden Verbindung mehr Leinöl als der

Copal. Uebrigens variiren die relativen Mengen sehr, je nach dem Zwecke der Verwendung und der Art des Auftragens des Firnisses.

Um hellere Oellackfirnisse zu erhalten, verfährt man wohl auch folgendermaſsen: Ausgesucht heller und reiner Bernstein oder Copal werden bei möglichst gelindem Feuer geschmolzen; alle Vorsicht ist hierbei darauf zu verwenden, dass die Harze sich nicht bräunen. Am leichtesten soll es zu vermeiden seyn, wenn man, nachdem der erste Theil geschmolzen, mit einem hölzernen Spatel in den Kessel fährt und langsam herauszieht, wodurch sich viel geschmolzenen Harzes herauswinden lässt. Die letzten Antheile, welche sich gebräunt haben, hält man getrennt. Das erkaltete, vorher vollkommen geschmolzene Harz wird gepulvert, mit seinem gleichen oder doppelten Gewicht Terpenthinöl übergossen und der Digestionswärme ausgesetzt, wodurch ohne Schwierigkeit die Lösung stattfindet. Man erhitzt nun und gieſst unter fleiſsigem Umrühren etwa 140^{0} heiſsen, jedoch nicht kochenden möglichst farblosen, bleifreien Leinölfirniss zu (s. weiter unten ätherische Lackfirnisse). Gemengte Oellackfirnisse von Copal und Bernstein bereitet man besser durch Zusammengieſsen der fertigen Firnisse, als durch gleichzeitiges Schmelzen und Auflösen der beiden Harze. Andere rathen an, Copal und Bernstein jedes für sich zu schmelzen, fein zu pulvern und dann in kleinen Portionen in stark erhitztes Leinöl einzutragen, so lange sich das Pulver löst. Einige schreiben dieses Verfahren überhaupt für diese Art Firnisse vor, es bleibt dabei aber leicht sehr viel Harz unaufgelöst; namentlich für Bereitung im Groſsen ist diese Methode sehr wenig anwendbar.

Einen schwarzen, sehr dauerhaften Oellackfiruiss erhält man, wenn 3 Thle. Asphalt während 6 — 8 Stunden in einem Kessel geschmolzen, alsdann 4 Thle. eines recht consistenten bleihaltigen, siedenden Leinölfirnisses zugesetzt, und alsdann so lange gekocht wird, bis eine in der Hitze sehr stark fadenziehende, nach dem Abkühlen den Pillenmassen ähnliche Consistenz erreicht worden ist. Man lässt abkühlen und verdünnt mit 15 — 18 Thln. Terpenthinöl.

Die Oellackfirnisse sind die dauerhaftesten und festesten Firnisse, aber sie trocknen nicht sehr schnell und sind stets mehr oder minder gefärbt. Andere Lösungsmittel gestatten, diese Nachtheile, aber freilich nur auf Kosten der Dauerhaftigkeit, zu beseitigen. Vielerlei Harze werden zu Lackfirnissen verwandt, als Lösungsmittel findet starker Weingeist und absoluter Alkohol die ausgedehnteste Anwendung; sehr selten wird Aether, oft Terpenthinöl, bisweilen einige andere ätherische Oele benutzt. Weingeist unter 90 Proc. Gehalt (0,833 specif. Gew.) sollte nie angewandt werden, denn er löst weniger Harz und hinterlässt weniger glänzende Firnissüberzüge. Gewöhnlich löst man die Harze in ihrem 3 — 5-fachen Gewicht Weingeist und zwar auf die Weise, dass man sie feingepulvert mit etwa ein Drittheil ihres Gewichtes grob gepulverten Glases, wovon alle feinen Theile durch Abwaschen auf einem Siebe entfernt worden sind, nach dem Trocknen gut mengt, mit Alkohol übergieſst und im Wasserbade erwärmt, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Im Groſsen geschieht dies in kupfernen Blasen, im Kleinen wendet man Retorten, Kolben, Flaschen, sehr zweckmäſsig Steinkruken wie die, worin Selterser Wasser versandt wird, an, weil letztere beim Eintauchen in siedendes Wassser nicht leicht springen. Man verbindet dieselben mit einer feuchten Blase, in die man ein kleines Loch mit einer groben Stecknadel gestochen hat. Es reicht zur Auflösung der meisten zu solchen

Lacken verwandten Harze aus, die höchstens bis zu $^2/_3$ gefüllten Kruken in einen etwa 10 Pfd. Wasser fassenden, mehr hohen als weiten, mit kochendem Wasser gefüllten Topf zu stellen und nach je 5 Minuten während einer halben Stunde tüchtig umzuschütteln.

Am leichtesten erhält man Sandarac und Mastix beinahe farblos; sie lösen sich sehr leicht in Alkohol, aber sie geben die wenigst dauerhaften, die wenigst festen und sprödesten Firnisse. Namentlich der Sandarac kann ohne Zusatz eines weicheren Harzes gar nicht benutzt werden, man löst daher zugleich Anime, Elemi, Camphor, am häufigsten dicken Terpenthin auf, oder setzt diese Lösungen nachher der Sandaraclösung zu. Der Terpenthin macht den Firniss anfangs sehr biegsam und weniger leicht durch Stofs oder Reibung als weifses Pulver abfallend. Aber mit der Zeit verdampft alles Terpenthinöl, und je mehr Terpenthin anfangs zugesetzt wurde, desto stärker ist der Firnissüberzug nachher dem Reifsen und Springen ausgesetzt, namentlich wenn er etwas dick aufgetragen wurde. In vielen Recepten wird ein Zusammenmengen sehr vieler Harze vorgeschrieben, dies ist aber unter allen Umständen zu tadeln, weil die Beschaffenheit solcher Firnisse gar zu sehr variiren kann, je nach der Qualität der Ingredienzien, ohne dass es leicht wäre, sich genaue Rechenschaft über die Ursache zu geben. Folgendes sind ein paar sehr gebräuchliche Vorschriften für Sandaracfirniss: 10 Thle. Sandarac, 1 Thl. venet. Terpenthin, 30 Thle. Alkohol oder 8 Thle. Sandarac, 2 Thle. Mastix, $^1/_2$ Thl. venet. Terpenthin, und 30 Thle. Alkohol oder 6 Thle. Sandarac, 4 Thle. Elemi, $^1/_2$ Thl. Camphor, oder statt des Elemi $3^1/_2$ Thle. Mastix und $^1/_2$ Thl. Terpenthin mit so viel Alkohol wie vorher. Ein etwas starker, aber sehr schöner Sandaracfirniss wird noch erhalten aus 12 Thln. Sandarac, 6 Thln. Mastix, $^1/_4$ Thle. venet. Terpenthin und 30 Thln. Alkohol von 92° Tralles.

Viel dauerhafter als der Sandaracfirniss ist der Schellackfirniss; aber selbst der beste Schellack ist gelbbraun und auch der gebleichte giebt keine hinreichend farblose Lösung für manche Gegenstände. Je nach dem Bedürfniss löst man gebleichten oder ungebleichten gröblich zerstofsenen Schellack oder selbst auch Gummilack in starkem Alkohol in dem Wasserbade auf, 1 Thl. Schellack auf 4 — 5 Thle. stärksten Weingeist sind in den meisten Fällen passende Verhältnisse. Der Gummilack liefert einen etwas weicheren und zäheren, aber auch viel dunkler gefärbten Firniss, als lichter Schellack. Letzteren kann man durch Zusatz von $^1/_6$ — $^1/_{10}$ seines Gewichtes venet. Terpenthins weicher und zäher machen. Auf Kosten der Dauerhaftigkeit erhöht man den Glanz dieses Firnisses durch Zusatz von Sandarac- und Mastixlösungen. Der Schellack enthält neben dem in Alkohol löslichen Harze ein in kochendem etwas, in kaltem nicht lösliches wachsartiges Harz. Man muss deshalb die Schellacklösungen nie heifs filtriren, weil sie sich sonst beim Abkühlen wieder trüben und überdies das Filtriren sehr schlecht und langsam von Statten geht, indem der Filz oder das Filtrirpapier sich sehr bald durch das sich ausscheidende Wachs verstopft. Durch Kochen mit Thierkohle kann man dem aus blondem Schellack bereiteten Firniss fast vollständig seine Farbe entziehen und erhält davon härtere und glänzendere Ueberzüge, als durch Lösungen von gebleichtem Schellack, der überdies häufig aus Mangel an sorgfältigem Auswaschen sich wegen eines Gehaltes an Salz sehr schlecht in Alkohol löst.

Die sogenannte Tischlerpolitur ist nichts Anderes, als ein dünner

Schellackfirniss, den man auf ein vorher mit etwas Leinöl befeuchtetes zusammengefaltetes Läppchen feiner Leinwand giefst und damit das gut geglättete Holz so lange wiederholt reibt, bis es einen genügenden Glanz erhalten hat. Gewöhnlich pflegt man denselben nicht zu filtriren, was aber eine schlechte Gewohnheit ist. Namentlich bei Hölzern mit etwas weiten Poren entsteht durch das eingemengte Wachs eine trübe hässliche Farbe, z. B. bei Jaccarandenholz, auch sollte man nie zu schwachen Spiritus anwenden, weil sich dadurch die Poren des Holzes zu sehr öffnen. $^1/_4$ Pfd. Schellack in 1 Pfd. Spiritus 85° Tralles gelöst, kalt filtrirt und das Filtrum mit noch 2 Pfd. Spiritus, indem man $^1/_{16}$ Lth. Benzoë gelöst hat, nachgewaschen, liefert eine meistens genügende Politur. Zum Poliren auf der Drehbank muss die unverdünnte Lösung angewandt werden, und zur Anwendung auf weifses Holz muss die Politur durch Thierkohle auf's Beste entfärbt werden. Stellen, die das Verreiben der Politur nicht gestatten, wie z. B. die meiste Bildbauerarbeit an Meubeln, müssen fein geglättet und dann mit einem Schellackfirniss, $^1/_4$ Pfd. Schellack, $^1/_4$ Gummilack, 2 Lth. Benzoë in 1 Pfd. Alkohol von 92° Tralles gelöst überzogen werden.

Noch viel härter und dauerhafter als der Schellackfirniss ist der Copalweingeistfirniss, aber er ist schwieriger zu bereiten. Im Allgemeinen wird angenommen, der Copal löse sich nicht in Alkohol, und es findet dies auch nur schwierig Statt, wenn er nicht vorher geschmolzen wird, wobei aber nicht wohl zu verhindern ist, dass er sich mehr oder minder braun färbt. Zu Firnissen, wo es nicht auf die gröfste Farblosigkeit ankommt, schmilzt man ihn bei möglichst niedrigem Feuer und verfährt dabei am besten, wie schon oben angeführt, wenn man mit einem hölzernen Spatel den bereits geschmolzenen stets herauszieht, die letzten Antheile, die dunkler sind, aber für sich verwendet. Der geschmolzene Copal wird gepulvert, mit Glas gemengt, mit dem stärksten Alkohol übergossen, im Wasserbade längere Zeit zum Sieden erhitzt, filtrirt; man kann etwas Terpenthin oder Auflösungen von Elemiharz zumischen, um etwas weicheren Firniss zu erhalten. Soll der Firniss ganz farblos seyn, so darf man nur die reinsten Stücke ostindischen Copals wählen, dieselben werden mit Wasser abgewaschen, getrocknet, gepulvert, auf einem warmen Stubenofen mehrere Tage liegen gelassen. Das Papier, worauf er liegt, darf nicht verkohlen, doch muss die Wärme so grofs seyn, dass das Papier gelblich zu werden anfängt. Man schüttet dann in eine Steinkruke 2 Lth. geschlämmte Kreide, darauf, ohne zu schütteln, 1 Lth. geschlämmten Sand, bringt 1 Lth. des getrockneten Copals mit ebenso viel Sand gemengt darauf und giefst $^1/_2$ Pfd. Alkohol von 94° Tralles darauf; ohne umzuschütteln stellt man die Steinkruke mit einer Blase, in die eine Stecknadel gesteckt ist, verbunden auf etwas Sand auf die heifse Ofenplatte und lässt es dort, bis mit Heftigkeit Dämpfe aus der kleinen Oeffnung in der Blase hervorgetrieben werden, stellt einige Minuten zur Seite, lässt noch 2 — 3mal kochen und filtrirt dann die siedende Lösung durch ein weifses Druckpapier, was man, ebenso wie den nöthigen Trichter und Flasche, auf dem Ofen getrocknet hat. Bedarf man concentrirter Lösungen, so muss man den Copal in einem wohl verschlossenen Gefäfse in seinem doppelten Gewicht Aether aufquellen und zerfliefsen lassen, die Lösung bis zum anfangenden Kochen erwärmen und nach und nach mit heifsem Alkohol versetzen, wodurch man eine wasserklare Lösung erhält. Das Löslichmachen des Copals durch Ammoniak ist zu verwerfen,

da man weniger glänzende und feste Ueberzüge durch solche Lösungen erhält. Alle reinen Copalfirnisse sind nach dem Trocknen etwas zu spröde, man pflegt ihnen daher Lösungen von weicheren Harzen oder gewöhnlich nur eine geringe Menge Terpenthin zuzusetzen.

Noch manche andere Harze werden namentlich in Gemeinschaft mit den bisher genannten zur Bereitung weingeistiger Lackfirnisse verwandt, sie sind jedoch meist unnöthig und von keiner ausgedehnten Anwendung.

Um gefärbte Lackfirnisse zu erhalten, die z. B. auf Zinn gestrichen demselben eine goldgelbe Farbe ertheilen, wie zur Anfertigung der ordinairen oder unächten Goldrahmen gebräuchlich, versetzt man die vorher erwähnten Lackfirnisse mit concentrirten spirituösen Lösungen von Gummigutt, Orleans, für rothe Lackfirnisse mit Lösungen und Auszügen von Drachenblut, Cochenille oder Sandelholz, bis die gewünschten Farben erzielt sind.

Etwas langsamer trocknend, dafür aber geschmeidiger, weniger spröde und haltbarer als die Weingeistlackfirnisse sind die mit Terpenthinöl als Lösungsmittel der Harze dargestellten Terpenthinöllack- oder wohl auch ätherische Oellackfirnisse genannnten. Ihre Darstellung ist ganz wie die der vorhergehenden.

Der ordinairste Terpenthinöllackfirniss wird durch Lösung von ordinairem Harz (Galipot, Fichten- oder Tannenharz), oder von ordinairem Terpenthin dargestellt, er ist jedoch wenig dauerhaft, bekommt nach einiger Zeit stets Risse, namentlich sobald er etwas dick aufgetragen wird. 12 Thle. Mastix, 1 Thl. Terpenthin, ½ Thl. Camphor in 36 Thln. Terpenthinöl gelöst, oder statt des Mastix das gleiche Gewicht Sandarac und die Hälfte Terpenthin mehr sind gebräuchliche Vorschriften. Auflösung von Asphalt in Terpenthinöl liefert einen ziemlich dauerhaften schwarzen Firniss. Der Copal löst sich besser in Terpenthinöl, als in Weingeist, übrigens verfährt man mit beiden Lösungsmitteln ganz gleich. Der geschmolzene Copal ist auch in Terpenthinöl leichter löslich, aber der Firniss ist gefärbt. Der ungeschmolzene wird am besten auf die Weise mit Terpenthinöl behandelt, dass man den Bauch eines langhalsigen Kolbens zu ⅓ mit dem Oele füllt, auf ein Sandbad stellt und in ein lichtes Leinen- oder Mousselinläppchen ¼ des Gewichtes des Oeles an Copal einbindet, und das Säckchen an einem Bindfaden über dem Terpenthinöl aufhängt. Bei der hohen Temperatur, welche die Terpenthinöldämpfe annehmen, ist diese Methode hier vortheilhafter, als bei Anwendung von Weingeist. Der in Terpenthinöl gelöste Copal tropft als dicke ölige Flüssigkeit in das Oel herab und verdünnt sich damit. Zusatz von etwas Leinölfirniss macht diese Lacke sehr dauerhaft, aber auch noch langsamer trocknend. Es besteht alsdann zwischen ihnen und dem Oellackfirniss nur noch ein quantitativer Unterschied.

Gefärbte Terpenthinölfirnisse werden viel angewandt und wie die Weingeistlackfirnisse bereitet, meist aber auf die etwas erwärmten Gegenstände, namentlich Metalle, aufgetragen. Grünen Terpenthinöllackfirniss bereitet man durch Lösen des getrockneten Niederschlages, den man erhält, wenn Mastix oder Sandarac in concentrirter kaustischer Kalilauge gelöst, mit Wasser verdünnt und durch essigsaures Kupferoxyd gefällt werden.

Ein nicht sehr dauerhafter, aber zäher und farbloser leicht darstellbarer Lackfirniss findet jetzt viel Anwendung. Damarharz in aus-

gesucht hellen Stücken wird, gröblich zerrieben, längere Zeit einer mäſsigen Wärme ausgesetzt und dann in seinem drei- bis vierfachen Gewicht Terpenthinöl bei gelinder Wärme gelöst. Hat man das Damarharz nicht hinreichend getrocknet, so erhält man trübe Firnisse, die sich sehr schwer klären. Auch ätherische, mit absolutem Alkohol versetzte Lösungen dieses Harzes sind in Gebrauch.

Gusseiserne, wohl auch theilweise messingene Gegenstände pflegt man, um sie gegen Rost zu schützen, mit einem schwarzen Ueberzuge zu versehen; dieser wird erhalten, indem man die Gegenstände mit gekochtem Leinöl bestreicht, und ziemlich hoch über einem leichten Flammfeuer aufhängt, jedoch so nahe, dass die Hitze das Oel verdampft. Wenn dies ziemlich vollständig geschehen, nähert man sie dem Feuer etwas mehr, und taucht sie dann schnell noch heiſs einen Augenblick in altes Terpenthinöl, was von der heiſsen Oberfläche verdampfend einen glänzenden Ueberzug zurücklässt.

Lösungen von Harzen in Aether oder anderen ätherischen Oelen, als dem Terpenthinöl, finden selten Anwendung. Die übrigen ätherischen Oele sind sämmtlich theurer, als das letztere, und bieten keine wesentlichen Vortheile dar. Der Aether verdampft so schnell, dass es schwer fällt, damit bereitete Lackfirnisse gleichmäſsig anfzutragen. Auſserdem ist sein Preis im Allgemeinen zu hoch.

Auflösungen von Schieſsbaumwolle in Essigäther oder von Xyloidin in concentrirter Essigsäure liefern glasähnliche, firnissartige Ueberzüge, die selbst von kochendem Wasser nicht angegriffen werden. *V.*

Fischbein. Die bekannte auf dem Oberkiefer der *Balaena mysticetus* und anderer verwandter Thiere sich bildende Substanz besteht aus platten Zellen, welche in ihrer Form mit Epithelialzellen vollkommen übereinstimmen. In der Längsrichtung werden die Fischbeinlagen von Markkanälchen durchzogen, welche gruppenweise zusammenliegen und von concentrischen Schichten umgeben sind. Mit Kalilauge digerirt, zerfällt das ganze Gewebe in Zellen. Auſser diesen Zellen, nebst eingetrocknetem Inhalt, dem Bindemittel, einer geringen Menge Fett und einer schwarzen körnigen Masse in den Markkanälchen ist im Fischbein nichts enthalteu.

Durch Alkohol und Aether lassen sich Stearin, Elain, Phocenin und zwei extractartige Stoffe in sehr geringer Menge ausziehen. In 100 Thln. Fischbein fand Mulder von diesen in Aether und Alkohol löslichen Stoffen 3,85 Thle. Durch 24stündiges Kochen mit Wasser wurden 1,88 Procent einer dem Leim verwandten, aber doch davon verschiedenen Substanz ausgezogen. Es enthält auſserdem 1,17 Proc. unorganische Stoffe, welche aus Chlornatrium, Chlormagnesium, schwefelsaurem Kalk, phosphorsaurem Kalk, Eisenoxyd, Phosphoreisen, Schwefeleisen und Kieselsäure bestehen. Phosphor ist nicht darin gefunden, aber ein constanter Gehalt an Schwefel von 3,6 Proc.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Fischbein in eine schleimige Substanz, welche sich zum gröſsten Theil in Wasser auflöst. Salpetersäure erzeugt daraus Xanthoproteïnsäure, Salzsäure, humussaures Ammoniak. Durch concentrirte Essigsäure wird Fischbein anfangs gelatinös und später aufgelöst. Aus der sauren Lösung fällt Ammoniak einen Körper, der nach van Kerckhoff folgende procentische Zusammensetzung hat: C 53,68, H 7,21, N 14,39, O 24,72

Aus der Lösung des Fischbeins in Kalilauge erhielt van Kerckhoff eine Chlorverbindung, bestehend aus C 46,72, H 5,79, N 11,49, O 29,94, Cl 6,06, welche mit der von Tilanus[1]) aus Horn dargestellten übereinstimmt.

Für die Gesammtmasse des Fischbeins fand van Kerckhoff folgende Zahlen: C 51,86, H 6,87, N 15,70, O 21,97, S 3,60. *F.*

Fischöl syn. **Thran** s. **Fette**.

Fisetholz, Visetholz, Fustikholz, Fustet, nennt man das Holz des Gerberbaumes (*Rhus Cotinus*), welches vorzüglich aus Dalmatien, Illyrien und Ungarn in den Handel kommt, und als gelbes Farbeholz benutzt wird. Es kommt in dicken Stücken oder Knüppeln vor, die im Innern eine grünlichgelbe, aufsen eine braune Farbe haben. Beim Auskochen mit Wasser giebt es eine orangenfarbene, etwas bräunliche Flüssigkeit von schwach saurer Reaction und anfangs süfslichem, dann bitterem und zusammenziehendem Geschmack. Durch Leimauflösung wird daraus Gerbsäure gefällt. Durch zugesetztes Kali färbt sie sich purpurroth, durch Ammoniak gelblichroth, welche Färbungen an der Luft sich ändern. Alaun und Zinnchlorür erhöhen die Farbe und bewirken geringe orangenfarbene Niederschläge. Essigsaures Blei- und Kupferoxyd schlagen das Pigment mit rother oder rothbrauner Farbe nieder. Durch Chlor wird die Lösung unter Ausscheidung eines Niederschlages entfärbt. Beim Verdampfen lässt die Abkochung eine firnissähnliche Masse von grünlichgelber Farbe zurück, die auch von Alkohol und Aether ganz oder gröfstentheils gelöst wird. *Schn.*

Fixe Luft, veralteter Name für Kohlensäure, welchen Black der Eigenschaft dieses Gases entlehnte, von den Alkalien gebunden, fixirt zu werden. *H. K.*

Flamme. Heifse Luft bildet in der Atmosphäre einen aufwärts steigenden Strom, wie man weifs, nicht in Folge eines eigenthümlichen Bestrebens, sondern weil sie nach hydrostatischen Gesetzen durch die umgebende kältere und schwerere Luft in die Höhe getrieben wird. Sie folgt daher auch jedem anderen äufseren Eindrucke und lässt sich z. B. durch Röhren ebenso leicht abwärts wie aufwärts und überhaupt nach jeder Richtung fortleiten. Ganz dasselbe Verhalten zeigt die bewegliche Feuermasse, die man Flamme nennt, welche nichts Anderes ist, als ein bis zum Erglühen erhitzter gasförmiger Körper. Die Flamme ist eine sehr gewöhnliche Begleiterinn der Verbrennungsprocesse. Die Feuererscheinung bei der Verbrennung findet nämlich mit oder ohne Flamme Statt, je nachdem der brennende Körper bei der erzeugten Hitze sich verflüchtigt oder als feuerbeständig zeigt. Alle entzündlichen Gasarten verbrennen daher mit Flamme. Auf dieselbe Weise verhalten sich aber auch viele flüssige und feste Körper, wie Oele, Alkohol, Schwefel, Phosphor, Zink u. s. w., weil sie durch die bei ihrer eigenen Verbrennung erzeugte Hitze verflüchtigt werden. Feuerbeständigere Körper, z. B. Eisen, verbrennen ohne Flamme. Auch die Kohle verbrennt ohne Flamme, wenn sie frei von Wasserstoff ist. Weil jedoch die Kohlensäure bei der Berührung mit glühenden Kohlen durch Auf-

---

[1]) Scheik. Onderz. D. III.

nahme von Kohlenstoff sich theilweise in Kohlenoxydgas verwandelt, welches unter Bildung einer blassen violeten Flamme wieder zu Kohlensäure verbrennt, so kommt es, dass das Kohlenfeuer selten ganz ohne Flamme erscheint.

Glühende Gase besitzen wegen ihrer geringen Masse nur ein sehr schwaches Leuchtvermögen. Die von glühender Kohle sich erhebenden gasförmigen Verbrennungsproducte verbreiten daher ungeachtet ihrer hohen Temperatur selbst im Dunkeln nur einen schwachen Lichtschimmer; die reine Wasserstoffflamme ist bei Tage kaum sichtbar, und selbst die des Weingeistes entschwindet im Sonnenscheine dem Auge. Auf ähnliche Weise verhält sich jede andere Flamme, wenn die Erzeugnisse der Verbrennung wieder gasförmig sind.

Hält man einen Platindraht in die Flamme des Weingeistes oder des Wasserstoffs, so wird er sogleich glühend und stark leuchtend; richtet man die Spitze der fast unsichtbaren Knallgasflamme gegen irgend einen festen und feuerbeständigen Körper, so wird derselbe in das Weifsglühen versetzt. Die erhitzte Stelle eines Cylinders von gebranntem Kalk gewinnt dabei einen Lichtglanz, den das Auge nicht erträgt (Drummond's Licht).

Die Bedingung des Leuchtens einer Flamme besteht, wie man sieht, in der Gegenwart fester Körpertheile, welche unter dem Einflusse der Verbrennungswärme zum Glühen gebracht werden können. Solche feste glühende Körpertheile sind z. B. in der Flamme des Phosphors vorhanden, denn Phosphorsäure wird in fester Gestalt abgeschieden; der Phosphor brennt daher mit glänzendem Lichte. Die Flamme des brennenden Schwefels ist dagegen lichtschwach, weil die gebildete schweflige Säure in Gasform entweicht.

Bei unseren Kerzen- und Oelflammen sowie bei der Flamme des Leuchtgases ist glühender Kohlenstoff die hauptsächlichste Quelle des Lichtes. Betrachtet man die Flamme einer Kerze mit Aufmerksamkeit, so unterscheidet man deutlich mehrere Theile. Inmitten des Lichtkegels ummittelbar um den Docht und über demselben befindet sich ein nicht leuchtender, durchsichtiger Raum, welchen der am stärksten leuchtende, wenig durchsichtige Theil der Flamme umgiebt. Diesen leuchtenden Kegel umschliefst eine blauweifse, durchsichtige Hülle von äufserst mattem Lichte, die nach unten allmälig eine tiefere blaue Farbe annimmt.

Die äufserste fast unsichtbare Umhüllung der Flamme bildet gleichwohl den heifsesten Theil derselben und den eigentlichen Heerd der Verbrennung; gleichsam das Feuer der Flamme. Es ist die Stelle, an welcher die brennbaren Theile mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommen.

Führt man einen sehr dünnen Eisendraht mitten durch das Licht, so sieht man ihn an den beiden Punkten, wo er den äufseren Rand durchdringt, am stärksten glühen. Innerhalb ist der Verbrennungsprocess so vollständig unterbrochen, dass brennender Phosphor auf einer passenden, nicht leitenden Unterlage in das Innere gebracht, verlöscht. Der ganze innere Raum ist folglich mit unverbrannten Theilen angefüllt, die erst in dem Augenblicke, da sie den Rand der Flamme erreichen, sich entzünden können. Diese Theile in der nächsten Umgebung des Dochtes, aus welchem sie sich entwickeln, sind vollkommen gasförmig; näher der äufseren Hülle werden sie aber durch die gröfsere

Hitze zersetzt und Kohlenstoff daraus abgeschieden, welcher, bevor er noch zur Verbrennung gelangen kann, glühend wird und leuchtet. Die Gegenwart dieser Kohlentheile erkennt man aus dem Rufsabsatze, wenn man einen dicken Metalldraht oder eine Messerklinge durch den leuchtenden Theil der Flamme hält. Oft ist der Luftzutritt nicht rasch genug, oder die Hitze zu gering, um die ganze Menge des in einer Kerzenflamme schwebenden Kohlenstoffs in Kohlensäure zu verwandeln; alsdann wird er zum Theil unverbrannt emporgerissen, und das ist die Ursache des Rauchens. Bei vollständiger Verbrennung entsteht niemals Rauch. Wird die Flamme mittelst eines Metallgewebes in geringem Abstande über dem Dochte abgeschnitten, so erscheint der ganze obere, durch das Metallgewebe unter seine Entzündungstemperatur abgekühlte Theil (s. Sicherheitslampe) als eine Rauchsäule. Fette und Oele brennen um so leichter mit rufsender Flamme, je reicher sie an Kohlenstoff sind. Durch angemessene Verstärkung des Luftzuges wird das Rufsen vermieden. Treibt man Luft in den inneren Raum der Flamme, so vermengt sie sich mit den aus dem Dochte sich erhebenden flüchtigen Theilen, und diese kommen dadurch rascher und vollständiger zur Verbrennung, dabei vermindert sich der Umfang der Flamme, die Hitze wird sehr bedeutend gesteigert, aber die Lichtstärke nimmt auffallend ab, weil kein fester Kohlenstoff mehr ansgeschieden wird. Die Löthrohrflamme und insbesondere die Flamme des Knallgasgebläses unterscheiden sich also wesentlich dadurch von der Kerzenflamme, dass sie durch und durch eine Feuermasse bilden, während bei der letzteren nur ein Feuersaum den inneren, nicht brennenden Kern umgiebt. Zugleich übersieht man, dass durch Beförderung des Luftzutrittes der Glanz eines Lichtes nur so lange gesteigert werden kann, als dadurch zwar der Verbrennungsprocess begünstigt, jedoch die Ausscheidung von festem Kohlenstoff vor der Verbrennung nicht verhindert wird. Die Flammen anderer Körper, wie die des Holzes, des Weingeistes u. s. w. verhalten sich ähnlich, wie die der Kerzen. Alle bestehen aus Räumen, angefüllt mit brennbarem Gase und umschlossen von einer Feuerhülle.

Die Natur der Flamme und die Ursache ihrer ungleichen Lichtstärke ist zuerst von H. Davy erkannt und erörtert worden.

Das Licht der Flamme zeigt unter verschiedenen Umständen nicht nur einen sehr ungleichen Glanz, sondern auch die mannichfaltigsten Farben. Diese Färbung ist von derjenigen abhängig, welche die in der Flamme verweilenden flüchtigen und festen Theilchen im glühenden Zustande annehmen. Z. B. Wasserstoffgas brennt im Sauerstoffgas mit sehr matter, gelblicher, Sauerstoff im Wasserstoff mit bläulicher Flamme; offenbar weil die Farbe der glühenden Wasserstofftheilchen von der der glühenden Sauerstofftheilchen abweicht. Die Flamme des Cyaneisens, bei Betrachtung durch eine schmale Oeffnung, erscheint purpurfarbig mit grünlichgelber Einfassung. Schwefel brennt in der Luft mit blauer, im Sauerstoff mit violeter, Phosphor, Arsenik und Zink mit blendend weifser Flamme; die des Kupfers ist grün. Die gewöhnliche Alkoholflamme ist gelb und blau. Stark verdünnter Weingeist in einer Platinschale erhitzt und angezündet, giebt jedoch ein fast ganz gleichartiges Gelb, so dass es selbst bei der Untersuchung mit dem Prisma nur schwache Spuren von Grün und Blau zeigt. Hier-

auf beruht Brewster's monochromatische Lampe[1]). Man erhält ein ebenso gleichartiges (Talbot) und dabei weit lichtstärkeres Gelb mit einer gewöhnlichen Weingeistlampe, deren Docht zuvor mit einer Kochsalzlösung getränkt und darauf wieder getrocknet worden.

Die Weingeistflamme erhält durch auflösliche Stoffe, womit der Docht getränkt wird oder welche man der brennbaren Flüssigkeit beimischt, mannichfaltige Farbenschattirungen. Die durch Natronsalze bewirkte Färbung ist, wie schon bemerkt, gelb; durch Kalisalze bläulich weiſs, durch Lithionsalze gleichartig purpurroth; durch Strontiansalze carminroth; durch Kalksalze rothgelb; durch Kupfersalz sowie durch Borsäure grün; durch Kobaltsalze blau u. s. w. Aehnliche Färbungen ertheilen dieselben Stoffe der Löthrohrflamme.

Je schneller einem entzündeten Gase die zu seiner Verbrennung gerade erforderliche Luftmenge zugeführt wird, um so geringer ist der Umfang der Flamme, und um so stärker die Hitze, daher die hohe Temperatur der Löthrohrflamme. Bei langsamerem Luftzutritt dehnt sich die Flamme aus, bis sie der Luft eine zur Verbrennung hinlängliche Berührungsfläche darbietet, jedoch auf Kosten ihrer Temperaturhöhe, weil sich jetzt dieselbe Wärmemenge wie früher in einem gröſseren Raume ausbreiten muss. Ist der Luftzufluss stärker als zur Verbrennung des gleichzeitig entwickelten entzündlichen Gases erfordert wird, so empfängt dieser Ueberschuss einen Theil der erzeugten Wärme, wodurch wieder die Temperatur abnehmen muss. Geht die hierdurch bewirkte Abkühlung bis unter die Entzündungstemperatur des Gases, so verlöscht die Flamme; sie wird ausgeblasen. Eine Flamme wird sich daher im Allgemeinen um so schwieriger ausblasen lassen, je niedriger ihre Entzündungstemperatur liegt (s. Verbrennung).

Als eine Eigenschaft der Flamme dürfte noch hervorgehoben werden ihr Vermögen, die Elektricität zu leiten, obschon dieses Verhalten mehr der erhitzten Luft überhaupt angehört. Schon Alexander Volta hat eine in freier Luft brennende Flamme mit günstigem Erfolge anstatt einer langen Metallspitze benutzt, um atmosphärische Elektricität aufzufangen und in dem Condensator zu sammeln. Beim Gebrauche eines solchen Apparates, der besonders auf Reisen groſse Bequemlichkeit darbietet, muss man sich jedoch zuvor versichert haben, dass die Flamme nicht durch den Verbrennungsprocess selbst Elektricität in merklicher Menge zu dem Condensator führt. *B.*

Flammofen oder Reverberir-Ofen heiſst jeder Ofen, in welchem das Brennmaterial sich nicht in Berührung mit dem zu erhitzenden Stoffe befindet, sondern nur die durch einen Luftstrom zweckmäſsig geleitete Flamme zur Erhitzung desselben benutzt wird. Man wählt überall Flammöfen, wo eine solche Berührung von Nachtheil seyn würde. Die Einrichtung derselben ist sehr verschiedenartig, je nach dem jedesmaligen zu erreichenden Zwecke. Jedoch giebt es eine, sich bei sehr verschiedenen Anwendungen wiederholende Construction der Flammöfen, welche durch folgende Skizze deutlich gemacht wird.

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. II. S. 98.

Fig. 6.

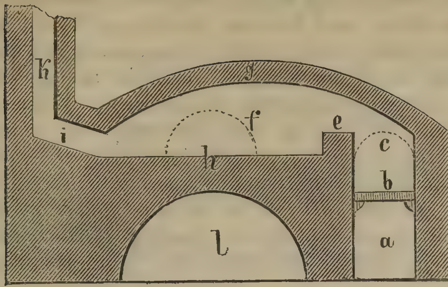


Fig. 7.

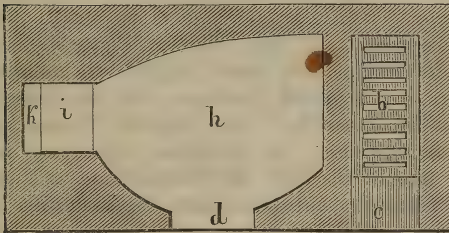


Fig. 6. der verticale Längendurchschnitt, Fig. 7. der horizontale Durchschnitt eines Flammofens. Dieselben Buchstaben bezeichnen bei beiden Figuren dasselbe. *b* der Rost, auf welchem das Brennmaterial verbrennt; die hierbei gebildete Asche fällt in den Aschenfall *a*. Bei *c* ist in der Ofenmauer eine mit einer eisernen Thür verschliefsbare Oeffnung, Schür-Oeffnung, zum Einbringen des Brennmaterials angebracht. Die Flamme gleitet über die sogenannte Brücke *e* in den Flammenraum *f*. Der Zweck der Brücke ist einerseits, den zu erhitzenden Stoff und das Brennmaterial von einander abgesondert zu erhalten, andererseits aber, den zunächst dem Roste befindlichen Theil des ersteren gegen allzu starke Erhitzung zu schützen. Der Flammenraum ist mit dem Flammengewölbe *g* überwölbt. Heerd und Flammengewölbe laufen in den sogenannten Fuchs *i* aus, ein gewöhnlich mehr oder weniger ansteigender Kanal, durch welchen die Flamme und die verbrannten und entwickelten Gasarten in die Esse *k* geführt werden. *d* in Fig. 7. ist die Arbeitsöffnung (in Figur 6. punktirt angedeutet) eine überwölbte, mitunter durch eine Thür verschliefsbare Oeffnung, welche zum Einbringen und Herausschaffen des zu erhitzenden Stoffes und zugleich dazu dient, dass der Arbeiter, vermittelst gewisser durch sie in den Flammenraum eingeführter Werkzeuge (Gezähe) die nothwendigen Manipulationen mit jenem Stoffe vornehmen kann. Unter dem Heerde pflegt ein gewölbter Raum *l* angebracht zu seyn, theils um Mauerung zu sparen, theils um ihn anderweitig zu benutzen.

Die Art des Brennmaterials (Holz, Steinkohlen, Braunkohlen, Torf), der zu erlangende Hitzegrad und das Quantum des zu erhitzenden Stoffes bedingen natürlicher Weise sehr verschiedene Gröfsen-Verhältnisse zwischen den einzelnen Theilen solcher Oefen, sowie auch verschiedene Dimensionen des ganzen Ofens. Es würde zu weit führen, an diesem Orte in das Detail der Construction einzudringen. Nur folgende allgemeine Sätze mögen hier einen Platz finden. 1) Die Oeffnungen zwischen den Roststäben zusammengenommen müssen wenigstens das Doppelte des Flächeninhaltes von dem des Essenquerschnittes haben. 2) Je geringer (kürzer) die Flamme ist, welche das Brennmaterial giebt, desto höher (näher an der Brücke) muss der Rost liegen. 3) Die Gröfse der

ganzen Rostfläche richtet sich nach der Beschaffenheit des Brennmaterials. Peclet giebt an, dass für jede 10 Kilogr. in einer Stunde consumirte Steinkohlen 0,13 bis 0,19, und für jede 10 Kilogr. Holz 0,03 *Mêtres quarrés* Rostfläche erforderlich sind, wobei angenommen ist, dass die Rostöffnungen den vierten Theil der ganzen Rostfläche ausmachen. 4) Die Höhe der Esse muss desto gröfser seyn, je stärker die Hitze im Ofen, also der Zug seyn soll. Hierbei ist zum Anhalten zu nehmen, dass der durch verschieden hohe Essen hervorgebrachte Zug, bei sonst gleichen Umständen, sich wie die Quadratwurzeln aus den Essenhöhen verhält. Eine Esse, welche viermal so hoch ist als eine andere gleich construirte, bewirkt also nur einen doppelt so schnellen Luftwechsel, als diese. Es giebt Flammöfen, welche 60 Fufs hohe, ja noch höhere Essen haben.

Die der stärksten Hitzeinwirkung ausgesetzten Theile eines Flammofens müssen aus mehr oder weniger festem Material bestehen. Aus einer Mischung von feuerfestem Thon und Sand geformte Steine sind hierzu sehr brauchbar. Reine Thonsteine schwinden zu stark. Der Heerd pflegt bei einzelnen Flammöfen mit einer eisernen Platte bedeckt zu seyn. Die innere Seite der Essenwände muss so glatt wie möglich hergestellt werden, weil dies von grofsem Einflusse auf die Schnelligkeit des Zuges ist. Essen von Eisenblech oder eisernen Platten bewirken den stärksten Zug; sie sind aber, aus manchen Gründen, nur selten anwendbar. Die vollkommene Dichtheit der Essenwände ist ebenfalls ein Haupterforderniss. Entweder auf dem Gipfel der Esse oder in der Fuchsöffnung pflegt man eine Klappe oder einen Schieber, zur Regulirung des Zuges, anzubringen.

Schon durch die Betrachtung der Construction eines Flammofens wird es klar, dass sich ein solcher hauptsächlich zu oxydirenden Arbeiten eignet. Allerdings wendet man Flammöfen auch in gewissen Fällen zum Reduciren an, allein nur nothgedrungen. Eine so vollkommene Reduction wie in Schachtöfen oder gar in Tiegelöfen lässt sich nie durch Flammöfen erreichen. Auch zum Abdampfen von Salzlaugen bedient man sich der Flammöfen. Ein sogenannter Bassin-Ofen ist ein Flammofen mit einem bassinartig ausgetieften Heerde, auf welchem eine salzhaltige Lauge durch die darüber gleitende Flamme eingedampft wird. — In neuester Zeit hat man gewissermafsen auch Flammöfen ohne Brennmaterial, wenigstens ohne festes, eingeführt. Man benutzt nämlich die Gichtgase (s. d.) der Hohöfen zu ihrer Erhitzung.

Th. S.

Flasche, leydener oder elektrische, s. elektrische Flasche.

Flatterrufs s. Rufs unter Kohle.

Flattirfeuer nennt man die Vorfeuerung beim Gutbrennen des Porzellans (s. d.), welche dem Scharffeuer vorangeht. Die Flamme schlägt — flattert — dabei in dem nur wenig erwärmten Ofen unstät umher, während sie später, wenn stärker gefeuert wird und sich der Ofen in hoher Gluth befindet, schneller und geradliniger aufsteigt.

Th. S.

Flavean, Flaveanwasserstoffsäure. Mit letzterem Namen bezeichnet Berzelius die unter Cyan-Schwefelwasserstoff

Bd. II. S. 399 beschriebene gelbe Verbindung, die er als eine Wasserstoffsäure des Radicals $C_4H_2N_2S_3$, welches er Flavean nennt, betrachtet. *H. K.*

Flavinschwefelsäure s. Indigo-Schwefelsäuren.

Flechte, isländische, *Cetraria islandica Achard.*, sogenanntes isländisches Moos. Diese durch ihre medicinische Anwendung bekannte Pflanze enthält nach der Analyse von Knop und Schnedermann im getrockneten Zustande in 100 Thln. folgende nähere Bestandtheile:

Zellensubstanz (Flechtenfaser)	16,7
Flechtenstärke	70,0
Cetrarsäure Lichesterinsäure Fett Flechtengrün (Thallochlor) Eine nur in Alkohol lösliche Materie (*C*) Braunes Oxydationsproduct (Lichulminsäure).	3,0
Eine nicht näher bekannte stickstoffhaltige Materie	unbest. Menge
Unorganische Bestandtheile . .	0,9 bis 1,0.

Nach einer älteren Analyse von Berzelius enthält die Flechte aufserdem 3,7 Proc. Gummi, 3,6 Proc. nicht krystallisirbaren Zucker und 1,9 Proc. von dem Kali- und Kalksalze einer organischen Säure, welche drei Bestandtheile demnach die in vorstehender Zusammenstellung an 100 fehlenden 9 — 10 Proc. auszumachen scheinen. Die organische Säure, früher Flechten- oder Lichensäure genannt, ist nach Schödler identisch mit Fumarsäure. Sie ist zum Theil im freien Zustande oder nach Berzelius als saures Kalisalz in der Flechte enthalten und ertheilt dem Auszuge derselben eine saure Reaction. Nach Payen enthält die isländische Flechte auch eine kleine Menge Inulin (s. d. Art. Flechtenstärke). Die ganze, bei 120° getrocknete Pflanze besteht nach Knop und Schnedermann aufser den 0,9 bis 1,0 Proc. Aschensubstanz aus 43,55 Kohlenstoff, 5,83 Wasserstoff, 0,50 Stickstoff und 49,12 Sauerstoff.

Von den aufgeführten Bestandtheilen ist die Flechtenstärke in einem besonderen Artikel beschrieben, und die Cetrarsäure, welcher die Flechte ihren bitteren Geschmack verdankt, im Art. Flechtenbitter abgehandelt. Letztere lässt sich am besten auf dort angegebene Art durch Auskochen mit einem Gemisch von starkem Weingeist und kohlensaurem Kali ausziehen, wobei denn auch Lichesterinsäure (s. d. Art.), der Körper *C*, Fett, Flechtengrün und die durch Einwirkung der Luft aus der Cetrarsäure entstandene und Lichulminsäure (s. Flechtenbitter) genannte braune Materie in Auflösung gehen. Durch Neutralisiren der letzteren mit einer Säure und Vermischen mit vielem Wasser kann das Gemenge dieser Körper daraus abgeschieden werden. Es besteht zum gröfsten Theil aus Cetrarsäure, in weit geringerer Menge findet sich darin die Lichesterinsäure, und die übrigen Substanzen machen schätzungsweise nur einige Procente des Ganzen aus, der Körper *C* scheint zuweilen auch ganz zu fehlen. Die

weitere Trennung dieser Stoffe geschieht auf die in dem Art. Flechtenbitter und Lichesterinsäure näher angegebene Art, indem man das Gemenge zunächst mit schwachem Weingeist auskocht, welcher hauptsächlich die Lichesterinsäure auszieht, es dann mit Aether behandelt, welcher das Flechtengrün aufnimmt, und zuletzt die als Rückstand bleibende Cetrarsäure in einem Alkali auflöst, wobei die Materie *C* ungelöst bleibt. Letztere wurde in zu geringer Menge erhalten, um eine genügende Untersuchung zu gestatten. Sie ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, mit Ausnahme von heifsem Alkohol, von welchem sie auch ziemlich schwer gelöst wird. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sie sich als weifser, schleimiger, anscheinend amorpher Niederschlag gröfstentheils wieder aus. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Nach der Analyse enthält sie 67 bis 70 Proc. Kohlenstoff, 10,8 bis 11,2 Proc. Wasserstoff und 0,5 Proc. Stickstoff. Das Flechtengrün ist in der Aetherlösung mit Fett, Cetrarsäure und etwas Lichesterinsäure und Lichulminsäure gemengt. Um es möglichst rein zu erhalten, wird der Aether zum Theil abdestillirt, wobei noch eine Portion ziemlich reiner Cetrarsäure sich ausscheidet, der Aether dann vollständig verdampft, und der Rückstand in Alkohol aufgelöst. Diese Lösung vermischt man heifs mit so viel siedend heifsem Wasser, dass die Flüssigkeit nur noch einen Alkoholgehalt von 42 bis 45 Proc. besitzt, filtrirt kochend heifs und behandelt den Rückstand noch mehrere Male auf gleiche Weise. Durch diese Behandlung wird die schon in schwachem, aber heifsem Weingeist leicht lösliche Lichesterinsäure entfernt. Der Rückstand wird dann nach dem Verdunsten des anhängendem Weingeistes mit rectificirtem Steinöl ausgekocht; darin lösen sich das Flechtengrün und das Fett, mit Zurücklassung der Cetrarsäure und des braunen Körpers. Die dunkelgrüne Steinölauflösung wird durch Destillation mit Wasser von dem gröfsten Theil des Steinöles befreit, der Rückstand dann in einer Schale eingetrocknet und zuletzt einige Zeit auf 110° bis 120° erhitzt, bis der Geruch nach Steinöl gänzlich verschwunden ist. Man hat dann eine dunkelgrüne, in der Wärme halb flüssige, nach dem Erkalten wachsartig klebende Masse, die von Aether und starkem Weingeist mit dunkelgrüner Farbe gelöst wird. Sie ist ein Gemenge von Flechtengrün und einem Fett, welches letztere durch Behandlung mit basischen Substanzen, womit ersteres sich verbindet, abgeschieden werden kann. Bringt man z. B. ihre Alkohollösung mit trockenem Kalkhydrat in Berührung, so wird ihre Farbe immer blasser, während der Kalk sich gelbgrün färbt. Wird sie dann filtrirt und verdunstet, so bleibt ein nur noch ganz schwach blassgrünes Fett zurück, welches in der Wärme klar und ganz dünnflüssig ist, in der Kälte die Consistenz von Schmalz hat und einen ranzigen Geruch besitzt. Der Kalkniederschlag giebt durch Zersetzung mit Salzsäure grüne Flocken, die in Aether mit dunkelgrüner Farbe wieder löslich sind. Da durch den Kalk leicht eine Verseifung eintreten kann, so lässt sich die Trennung vielleicht besser mit essigsaurem Bleioxyd ausführen, welches man in weingeistiger Auflösung mit der Alkohollösung der grünen Materie vermischt. Das Flechtengrün wird dadurch in Verbindung mit Bleioxyd als flockiger grüner Niederschlag gefällt, den man wiederholt mit Aether auskocht und dann durch Essigsäure zersetzt. Das so möglichst rein dargestellte Flechtengrün besitzt andere Eigenschaften, wie das Chlorophyll, wird z. B. von Salzsäure wenig

oder gar nicht aufgelöst, weshalb Knop und Schnedermann für dasselbe auch den besonderen Namen Thallochlor in Vorschlag brachten. Es bildet eine dunkelgrüne, spröde und pulverisirbare Materie, deren Eigenschaften im Uebrigen nicht näher ermittelt werden konnten, weil davon aus grofsen Quantitäten der Flechte nur eine verhältnissmäfsig sehr geringe Menge erhalten wird.

Um die Flechtenfaser möglichst rein zu erhalten, wird die von den Wurzelenden und den braungefärbten Stellen befreite Flechte zur Auflösung der Flechtenstärke vier- bis sechsmal mit concentrirter Salzsäure macerirt, indem man die Flüssigkeit jedesmal durch ein Haarsieb abseiht, dann zur Entfernung der übrigen Bestandtheile mit einem Gemisch von Alkohol und Ammoniak ausgekocht, so lange sich dieses noch färbt und noch einen bittern Geschmack annimmt, hierauf wieder mit concentrirter Salzsäure und dann mit der Ammoniakmischung ausgezogen, welche Flüssigkeiten nun wieder etwas ausziehen, und diese abwechselnde Behandlung so lange fortgesetzt, bis die Flechte alle löslichen Bestandtheile verloren hat. Sie erscheint nun als ein lockeres Aggregat vollkommen farbloser und durchsichtiger Zellen, nach dem Trocknen aber ist sie braun durch etwas noch darin enthaltene Lichulminsäure, die durch diese Behandlung nicht gänzlich daraus entfernt werden kann, die aber wegen ihrer äufserst geringen Menge auf die Zusammensetzung der Zellensubstanz keinen merklichen Einfluss hat. Sie hinterlässt beim Verbrennen eine Spur Asche und besteht nach Knop und Schnedermann im Uebrigen aus 43,4 Kohlenstoff, 6,4 Wasserstoff und 50,2 Sauerstoff, Zahlen, die mit der von Mulder für die Zusammensetzung der Cellulose angenommenen Formel $C_{24}H_{21}O_{21}$ sehr nahe übereinstimmen.

Die Asche der isländischen Flechte — am Brocken vom Granitboden gesammelt und von den Wurzelenden befreit — besteht nach Knop und Schnedermann aus:

Kieselsäure	41,6 bis 43,7
Kali	20,3
Natron	2,3
Kalkerde	5,8
Talkerde	8,3
Eisenoxyd	6,9
Manganoxyd	7,2
Phosphorsaures Eiseuoxyd	6,5
	98,9

Aufserdem enthält sie Kohlensäure, die aber beim Einäschern durch die Kieselsäure mehr oder weniger ausgetrieben wird, und fast immer eine geringe Menge (etwa 1 Proc.) Thonerde, die aber nicht als Bestandtheil der Flechte anzusehen ist, sondern dadurch in die Asche gelangt, dass dieselbe in ihren hohlen, ringsum verwachsenen Theilen Granitkörnchen und Glimmerblättchen mechanisch eingeschlossen enthält, die nur schwierig ganz aus der Asche zu entfernen sind, und aus welchen auch ein kleiner Theil der übrigen Bestandtheile, namentlich des Kali's und der Kieselsäure, herstammt. Um sie möglichst auszuscheiden, wurde die Asche mit destillirtem Wasser abgeschlämmt, und dann mit dem Wasser wieder eingetrocknet. *Schn.*

Flechtenbitter. Mit diesem Namen bezeichnet man theils im Allgemeinen den bitter schmeckenden Bestandtheil verschiedener Flechten, theils im engeren Sinne einen bitter schmeckenden Körper, welchen Alms[1]) aus der *Variolaria amara* dargestellt hat, und welcher auch den Namen Picrolichenin erhielt. Man erhält diesen Körper nach Alms, indem man die Flechte bei Siedehitze mit rectificirtem Weingeist auszieht, von der Flüssigkeit den Alkohol gröſstentheils abdestillirt, und den Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur langsam weiter verdunsten lässt, wobei das Picrolichenin sich allmälig in Krystallen ausscheidet. Um diese von der umgebenden dicken und harzähnlichen Mutterlauge zu reinigen, wäscht man sie mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Kali und reinigt sie dann vollständig durch wiederholte Auflösung und Krystallisation aus Weingeist. Sie sind dann farblos und durchsichtig, und besitzen die Form eines Rhombenoctaëders. Ihr Geschmack ist äuſserst bitter. Sie haben keinen Geruch und erleiden durch Einwirkung der Luft keine Veränderung. Bis über 100° erhitzt, schmelzen sie und zersetzen sich unter Bildung stickstofffreier Producte. In Wasser sind sie bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, bei längerem Kochen löst das Wasser indess eine geringe Menge auf, ohne dass das Aufgelöste sich beim Erkalten wieder ausscheidet. In Weingeist sind sie leicht löslich und bilden damit eine sehr bitter schmeckende, schwach sauer reagirende Flüssigkeit; durch Zusatz von Wasser wird das Picrolichenin aus dieser Lösung als voluminöser flockiger Niederschlag wieder ausgeschieden. In Aether, ätherischen Oelen und Schwefelkohlenstoff ist es ebenfalls auflöslich. Auch von concentrirter Essigsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure wird es aufgelöst, ohne dadurch eine merkliche Zersetzung zu erleiden; durch Wasser wird es auch aus diesen Auflösungen wieder gefällt. Wasser, welches kohlensaures Kali enthält, löst es nur in geringer Menge auf, aber von Kalilauge wird es mit Leichtigkeit aufgelöst zu einer Flüssigkeit, die im Anfange eine rein rothe Farbe besitzt, nach und nach aber, wahrscheinlich durch den Einfluss der Luft, rothbraun wird. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren ein rothbraunes Pulver, welches weniger bitter schmeckt, als die unveränderte Substanz. Mit wässerigem Ammoniak in einem verschlossenen Gefäſse in Berührung gebracht, wird das Picrolichenin im Anfange weich und harzähnlich, und löst sich dann zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die aber bald eine röthliche und dann safrangelbe Farbe annimmt. Gleich darauf trübt sich die Flüssigkeit, und nach einiger Zeit scheiden sich gelbe, glänzende, zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln daraus ab, während die Flüssigkeit ihre Farbe behält. Die ausgeschiedenen Krystalle verwittern beim Trocknen, schmecken nicht bitter, und sind in Weingeist, wässerigem Ammoniak und Kalilauge leicht löslich. In der Wärme entwickeln sie Ammoniak und bei 40° schmelzen sie zu einer harzähnlichen, stark klebenden Masse von intensiv kirschrother Farbe, die sich in Alkohol und wässerigem Ammoniak mit rother Farbe auflöst und in stärkerer Hitze Ammoniak entwickelt. Dieselbe rothe Substanz scheint auch zu entstehen, wenn man die ammoniakalische Auflösung des Picrolichenin an der Luft verdunsten lässt, wenigstens nimmt sie dabei ebenfalls eine rothe Farbe an. Die Zusammensetzung dieser Körper, und

---

[1]) Ann. der Pharm. Bd. I. S. 61.

das Picrolichenin selbst, ist bis jetzt nicht ermittelt. Letzteres wirkt nach Alms fiebervertreibend.

Ein andererer Körper von bitterem Geschmack, welcher wahrscheinlich in verschiedenen Flechten-Species enthalten ist, jedoch bis jetzt nur aus der isländischen Flechte oder dem sogenannten isländischen Moose (*Cetraria islandica*) im reinen Zustande dargestellt wurde, ist das Cetrarin. Dasselbe ist Bd. II. S. 119 bereits beschrieben, wurde jedoch später von Knop und Schnedermann einer Untersuchung unterworfen, deren Resultate hier nachträglich mitgetheilt werden mögen. Nach dieser Untersuchung ist die Substanz, welche bisher den Namen Cetrarin führte, ein Gemenge verschiedener Körper, und das reine Cetrarin, welches nach den Eigenschaften, die es besitzt, passender Cetrarsäure genannt wird, kann zwar durch Ausziehen der Flechte mit Weingeist dargestellt werden, wird indess auf diese Weise nur in verhältnissmäfsig geringer Menge erhalten. Ein besseres Verfahren zur Darstellung der Cetrarsäure besteht darin, dass man die Flechte mit einem Gemisch von Weingeist und kohlensaurem Kali auszieht; es bildet sich dann in der Lösung cetrarsaures Kali, und die Cetrarsäure wird daher durch ein solches Gemisch weit leichter und vollständiger ausgezogen als durch blofsen Weingeist. Man übergiefst zu diesem Zwecke die zerschnittene Flechte in einer Destillirblase mit so viel starkem Weingeist, dass sie davon bedeckt wird, fügt auf jedes Pfund Weingeist etwa $1/2$ Loth kohlensaures Kali hinzu und lässt das Gemisch eine Viertelstunde lang kochen. Die Flüssigkeit wird dann noch heifs durch Abseihen und Auspressen möglichst von dem ungelösten Rückstande getrennt, hierauf — ohne sie lange mit der Luft in Berührung zu lassen, da die Cetrarsäure bei Gegenwart von Alkali dadurch rasch zersetzt wird — bis zur schwach sauren Reaction mit Salzsäure versetzt, und dann mit dem 4- bis 5fachen Volum Wasser gemischt, wodurch ein starker Niederschlag sich ausscheidet, der auf einem leinenen Tuche gesammelt und mit etwas Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen bildet er eine Masse von grünlicher Farbe, die um so intensiver ist, je länger das Kochen fortgesetzt wurde, und von dem eigenthümlichen chlorophyllähnlichen Bestandtheile der Flechte (Thallochlor) herrührt. Aufser diesem Körper und der Cetrarsäure enthält er noch wenigstens zwei andere, nämlich eine den fetten Säuren ähnliche, nicht bitter schmeckende organische Säure, die Lichesterinsäure, und in geringer Menge eine Materie, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist, und die im Folgenden zur Abkürzung mit *C* bezeichnet wird. Um diese Körper zu trennen, wird der Niederschlag mit der 8- bis 10fachen Gewichtsmenge Weingeist von 40 bis 45 Proc. Alkoholgehalt ausgekocht und die bräunlichgelbe Flüssigkeit siedend heifs filtrirt. Sie enthält eine reichliche Menge Lichesterinsäure, dagegen nur wenig Cetrarsäure und ebenso nur kleine Mengen von Flechtengrün und dem Körper *C*, weil diese Materien in Weingeist von dieser Stärke nur wenig löslich sind. Beim Erkalten scheidet sich eine krystallinische Masse ab, die hauptsächlich aus Lichesterinsäure besteht, gemengt mit geringeren Mengen von Cetrarsäure und *C*, deren Gegenwart man mittelst des Mikroskopes dadurch erkennt, dass die Lichesterinsäure geschoben vierseitige Tafeln, die Cetrarsäure lange nadelförmige Krystalle und der Körper *C* rundliche, anscheinend amorphe Körnchen bildet. Das Auskochen des Niederschlages mit dem schwachen Weingeist wird noch zweimal oder so oft

wiederholt, bis die beim Erkalten der Flüssigkeit sich ausscheidende Masse bei der Betrachtung durch das Mikroskop nur noch einen geringen Gehalt an Lichesterinsäure zu erkennen giebt, und die durch das Auskochen erhaltenen Flüssigkeiten können dann zur Darstellung der Lichesterinsäure benutzt werden (s. d. Art.). Der so von dem gröfsten Theil dieser Säure befreite Niederschlag wird hierauf mit Aether behandelt, um den Rest derselben und zugleich das Flechtengrün zu entfernen. Man erwärmt und macerirt ihn zu diesem Zwecke unter häufigem Schütteln mit Aether, dem man etwas Rosmarinöl oder Camphor zusetzen kann, weil dadurch die Auflösung des Flechtengrünes befördert wird, filtrirt die ätherische dunkel grasgrüne Lösung ab, und behandelt den Rückstand so lange mit neuen Portionen Aether, bis er die grünliche Farbe gänzlich verloren hat. Wird dieses versäumt, so entstehen nachher aus dem Flechtengrün braune Oxydationsproducte, von denen die Cetrarsäure nur schwierig oder gar nicht befreit werden kann. Der Aether löst übrigens auch Cetrarsäure auf, von welcher man eine gewisse Menge durch theilweises Abdestilliren wieder gewinnen kann. Die mit Aether ausgezogene, nun grauweifs gefärbte Masse wird hierauf in 80 — 90procentigem Weingeist durch Kochen aufgelöst, die Flüssigkeit mit Thierkohle behandelt und siedend heifs filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich der gröfste Theil der Cetrarsäure nebst dem Körper *C* aus der Flüssigkeit ab; ein Theil, welcher gelöst bleibt, kann durch Abdampfen gewonnen werden, ist aber meist von bräunlicher Farbe und schwer zu reinigen, weshalb zur Auflösung gleich möglichst wenig Weingeist angewendet werden muss. Die ausgeschiedene Masse wird, wenn sie noch nicht weifs ist, nochmals aus Weingeist mit Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, bis sie weifs erscheint. Um endlich den Körper *C* abzuscheiden, behandelt man die Masse mit einem Alkali, worin sich die Cetrarsäure auflöst, mit Zurücklassung von *C*. Da die Cetrarsäure bei Gegenwart eines freien Alkalis sich an der Luft rasch verändert und braun wird, so benutzt man hierzu am besten zweifach kohlensaures Kali und lässt die gemengte Masse mit der Auflösung desselben bei gewöhnlicher Temperatur kurze Zeit in Berührung, wobei die Cetrarsäure sich ziemlich leicht auflöst. Man filtrirt dann die Lösung sogleich in ein Gefäfs, welches Salzsäure enthält, wodurch die Cetrarsäure als dicker flockiger Niederschlag abgeschieden wird, den man auf einem Filter sammelt und mit Wasser auswäscht. Wird er hierauf in kochendem Wasser aufgelöst und die Flüssigkeit langsam erkalten gelassen, so erhält man vollkommen reine Cetrarsäure in blendend weifsen Krystallen, von denen durch Abdampfen der Mutterlauge noch ein Theil, jedoch von minder reiner Beschaffenheit und gelblicher Farbe gewonnen werden kann.

Insofern man bei der Bereitung der Cetrarsäure nicht zugleich auch die Darstellung der Lichesterinsäure und der anderen Flechtenstoffe beabsichtigt, kann das Verfahren in der Art vereinfacht werden, dass man den zunächst aus der Flechte dargestellten grünen Niederschlag mit einem Gemisch von Rosmarinöl und schwachem Weingeist in der Kälte so lange auswäscht, bis die Flüssigkeit farblos abfliefst. Letztere enthält dann hauptsächlich die Lichesterinsäure und das Flechtengrün, während die Cetrarsäure zurückbleibt, gemengt mit dem Körper *C*, der dann auf angegebene Art abgeschieden wird.

Die so dargestellte Säure bildet nach dem Trocknen ein lockeres

Haufwerk glänzender haarfeiner Krystalle, die unter dem Mikroskop als lange Nadeln erscheinen. Sie besitzt einen intensiv und rein bitteren Geschmack, ist nicht flüchtig und lässt sich nicht ohne Zersetzung schmelzen. In Wasser ist sie fast gar nicht löslich, ertheilt demselben jedoch beim Kochen einen schwach bitteren Geschmack. Von kochendem Alkohol wird sie in groſser Menge aufgelöst, und um so leichter, je stärker derselbe ist; beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt der gröſste Theil wieder heraus. Von Aether wird sie in geringerer Menge, von fetten und ätherischen Oelen gar nicht aufgelöst. Sie verliert in der Wärme und, wie es scheint, auch bei ihrer Verbindung mit Basen, kein chemisch gebundenes Wasser, und ist nach der Formel: $C_{34}H_{16}O_{15}$ zusammengesetzt.

Von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird sie leicht aufgelöst, und durch Säuren als weiſser flockiger Niederschlag wieder gefällt. Diese Auflösungen schmecken auſserordentlich bitter, weit mehr, als die Säure im freien Zustande, weil diese in wässerigen Flüssigkeiten wenig löslich ist. Im frischen unveränderten Zustande sind sie rein und lebhaft gelb gefärbt, durch Einwirkung der Luft nehmen sie aber rasch eine bräunliche Farbe an, die, namentlich in der Wärme, sehr bald dunkelbraun wird, indem der bittere Geschmack zugleich in demselben Maſse sich vermindert. Säuren fällen aus der so veränderten Lösung einen schmutzig braunen Niederschlag. Am schnellsten erleidet diese Veränderung das cetrarsaure Ammoniak. Es entsteht durch Auflösen der Cetrarsäure in wässerigem Ammoniak, und bildet dann eine Lösung von schöner hochgelber Farbe, die aber sehr bald braun wird, so dass das Salz auf diese Art nicht in reinem Zustande dargestellt werden kann. Man erhält es aber, indem man über Cetrarsäure trockenes Ammoniakgas leitet, am besten in einem Apparat, aus welchem die Luft vorher durch Wasserstoffgas ausgetrieben wurde, und aus welchem nachher auch das überschüssige Ammoniak durch Wasserstoffgas entfernt wird. Das Ammoniak wird mit lebhafter Wärme-Entwickelung von der Cetrarsäure absorbirt, die sich dabei citrongelb färbt und um 10,2 Proc. an Gewicht zunimmt, woraus für die Zusammensetzung des Ammoniaksalzes die Formel $2\ NH_3 + C_{34}H_{16}O_{15}$ oder vielleicht $2\ NH_4O + C_{34}H_{14}O_{13}$ abgeleitet wurde. Dasselbe besitzt einen schwachen Ammoniakgeruch, von welchem es aber durch Hinstellen über Schwefelsäure leicht befreit wird. Es ist dann geruchlos, von gelber Earbe, erleidet im trockenen Zustande an der Luft nur langsam eine Veränderung und wird vom Wasser sehr leicht zu einer gelben, neutral reagirenden Flüssigkeit aufgelöst. Durch Fällung dieser Flüssigkeit mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd erhält man das cetrarsaure Bleioxyd. Es bildet einen gelben, flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher nach der Formel $2\ PbO + C_{34}H_{16}O_{15}$ oder vielleicht $2\ PbO\ C_{34}H_{14}O_{13} + 2\ HO$ zusammengesetzt zu seyn scheint. Cetrarsaures Silberoxyd bildet ebenfalls einen gelben Niederschlag, welcher aber sehr bald braun wird.

Die braune Substanz, welche aus der Cetrarsäure durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft gebildet wird, ist in ihrem Verhalten der Humin- oder Ulminsäure ähnlich, weshalb sie Lichulminsäure genannt werden kann. Sie entsteht in allen Fällen, wo Cetrarsäure bei Gegenwart eines Alkalis oder einer alkalischen Erde mit Luft und Feuchtigkeit in Berührung ist, vorzüglich rasch aber aus dem cetrar-

sauren Ammoniak, und durch ihre Bildung finden mehrere bei dem Wachsthum der isländischen Flechte sich zeigende Erscheinungen ihre Erklärung (s. Flechte, isländische). Sie kann durch Kochen der Cetrarsäure mit Kalilösung bei Zutritt der Luft, bis der bittere Geschmack verschwunden ist, und darauf folgende Fällung mit Salzsäure dargestellt werden, und besteht dann nach dem Trocknen bei 80° aus 60,7 Kohlenstoff, 4,3 Wasserstoff und 35,6 Sauerstoff, welche Zahlen der empirischen Formel $C_{30}H_{13}O_{13}$ entsprechen. Bei ihrer Bildung entsteht zugleich Kohlensäure. Sie ist in Wasser in geringer Menge mit bräunlicher Farbe löslich. Von Kali und Ammoniak wird sie mit dunkelbrauner Farbe leicht aufgelöst, und letztere Lösung trocknet im Vacuum neben Schwefelsäure zu einer amorphen dunkel braunschwarzen Masse aus, die sich in Wasser wieder leicht auflöst und mit Metall- und Erdsalzen Niederschläge giebt. *Schn.*

Flechtenfaser }
Flechtengrün } s. Flechte, isländische.

Flechtenroth s. Erythrinsäure Bd. II. S. 968 und Orcin.

Flechtensäure s. Fumarsäure.

Flechtenstärke, Flechtenstärkemehl. Verschiedene Flechten-Species enthalten einen Bestandtheil, welcher beim Kochen der Stärke mit Wasser eine schleimige Auflösung bildet, und dem Auszug die Eigenschaft ertheilt, beim Erkalten zu einer consistenten gallertähnlichen Masse zu erstarren. Dieser Bestandtheil, welcher jedoch wahrscheinlich nicht bei allen solchen Flechten von ganz gleicher Natur ist, wird im Allgemeinen Flechtenstärke, auch Lichenstärke, Lichenin, Moosstärke genannt. Letztere Benennung, die in Beziehung zu seinem Vorkommen nicht richtig ist, verdankt er dem Umstande, dass er in der isländischen Flechte oder dem sogenannten isländischen Moose (*Cetraria islandica Ash.*) in vorzüglich reichlicher Menge enthalten ist und bis jetzt nur aus dieser Flechte in einigermafsen reinem Zustande dargestellt wurde. Nach Berzelius, welcher diesen Körper zuerst näher untersuchte, erhält man ihn daraus, indem man die Flechte zuerst durch Behandlung mit alkalihaltigem Wasser von Cetrarsäure und dem daraus entstandenen braunen Oxydationsproduct befreit, und dann mit Wasser auskocht. Die fein zerhackte Flechte wird zu diesem Zwecke mit kaltem Wasser, welches etwa $1/_{300}$ seines Gewichtes kohlensaures Kali enthält, 24 Stunden lang macerirt, die braune und bittere Flüssigkeit durch ein leinenes Tuch abgeseiht und der Rückstand so lange mit neuen Portionen kalten Wassers behandelt, bis dasselbe nicht mehr bitter schmeckt und keine alkalische Reaction mehr annimmt. Die Flüssigkeit darf dabei jedesmal nur abgeseiht und die Flechte nicht ausgepresst werden, weil dabei auch ein Theil der Stärke, welche durch diese Behandlung erweicht ist, herausgedrückt und dem Wasser beigemischt werden würde. Die Flechte wird hierauf mit ihrem 9fachen Gewichte Wasser gekocht, bis $1/_3$ der Flüssigkeit verdampft ist, die Auflösung kochendheifs durch Leinewand abgeseiht und das Ungelöste ausgepresst. Man erhält so eine ziemlich klare und farblose Flüssigkeit von schleimiger Consistenz, die beim Erkalten sich mit einer Haut bedeckt und dann zu einer un-

durchsichtigen, graulichen Gallerte erstarrt, indem die in der heifsen Flüssigkeit aufgelöste Stärke sich in einem sehr aufgequollenen Zustande abscheidet. Die gelatinöse Masse zieht sich nach und nach zusammen, bekommt Risse und trennt sich von der Flüssigkeit, welche, wenn man die Masse auf ein leinenes Tuch gebracht oder auf Fliefspapier gelegt hat, allmälig bis zu einem gewissen Grade ausfliefst. Der Rückstand bildet eine unreine Flechtenstärke; nach dem Austrocknen ist er knochenhart, von schwarzer Farbe und glasigem Bruch, kann jedoch, nach Guerin-Varry, in reinerer Form dargestellt werden, indem man ihn wieder in siedendheifsem Wasser auflöst, die Flüssigkeit filtrirt und mit Alkohol vermischt, welcher die Flechtenstärke als einen farblosen gelatinösen Niederschlag ausfällt, während die schwarz färbende Materie gelöst bleibt. Die gefällte Substanz bildet nach dem Auswaschen und Trocknen eine gelbliche Masse. Payen stellte sie dar, indem er die Flechte nach einander mit Wasser, Aether, Alkohol, kohlensaurem Alkali und verdünnter Salzsäure behandelte, dann mit Wasser von 90⁰ auszog und die Flüssigkeit im luftleeren Raume eintrocknen liefs. Wurde der dabei bleibende Rückstand noch mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen, so bildete er eine durchscheinende, vollkommen farblose Masse, die indess nach Payen noch nicht reine Flechtenstärke ist, sondern noch eine gewisse Menge Inulin enthält, welches dadurch erkannt werden kann, dass man die Flechtenstärke durch Auflösen in heifsem Wasser und Behandlung mit Diastas in Dextrin und Zucker verwandelt, und dann die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt, worauf das Inulin sich beim Erkalten ausscheiden soll. Auch Mulder nimmt an, dass die Flechtenstärke mit etwas Inulin gemengt ist, und trennt beide dadurch, dass er das Gemisch in kochendem Wasser auflöst und die Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Bleioxyd niederschlägt, wodurch blofs die Flechtenstärke gefällt wird.

Nach Payen und Mulder hat die Flechtenstärke dieselbe Zusammensetzung, wie die gewöhnliche Stärke, besteht also aus $C_{12}H_{10}O_{10}$. Ersterer nimmt jedoch an, dass sie 1 At. chemisch gebundenes, durch Verbindung mit Basen austreibbares Wasser enthält; nach ihm besteht nämlich der in der heifsen wässerigen Lösung durch basisch essigsaures Bleioxyd gebildete Niederschlag, wenn man ihn bei 180⁰ trocknet, aus $2PbO + C_{12}H_9O_9$. Nach Mulder enthält die Flechtenstärke kein Wasser und die Bleiverbindung besteht, wenigstens bei 120⁰, aus $2PbO + C_{12}H_{10}O_{10}$.

Die nach dem angegebenen Verfahren dargestellte Flechtenstärke bildet eine durchaus amorphe, im trockenen Zustande mehr oder weniger durchscheinende und hornähnliche Masse, meist von schwach gelblicher Farbe und ohne merklichen Geschmack. In kaltem Wasser quillt sie wieder auf, und eine geringe Masse scheint sich dabei wirklich in dem Wasser aufzulösen. In Alkohol und Aether ist sie ganz unlöslich. Von kochendem Wasser wird sie zu einer schleimigen Flüssigkeit aufgelöst, die nach dem Erkalten eine farblose, mehr oder weniger durchscheinende Gallerte bildet. 1 Thl. Flechtenstärke kann nach Berzelius 23 Thle. Wasser in eine consistente Gallerte verwandeln. Mit Jod färbt sich die heifse Lösung grün oder bräunlichgrün, was Mulder davon ableitet, dass die Flechtenstärke, welche im reinen Zustande durch Jod gelb werden soll, aufser Inulin auch eine kleine Menge Amylum enthält, wodurch dann als Gemisch von Gelb und Blau, Grün entsteht. Nach ihm setzt

eine verdünnte und mit Jod vermischte Abkochung der isländischen Flechte in der Ruhe am Boden eine gelbe und oben eine blaue Schicht ab. Wird die wässerige Lösung abgedampft, so scheidet sich die Flechtenstärke an der Oberfläche als eine Haut ab, die allmälig zusammenschrumpft und durch eine andere ersetzt wird, und deren Bildung das Verdampfen der Flüssigkeit beträchtlich erschwert. Durch längeres Kochen ihrer Lösung verliert sie die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatiniren. Wahrscheinlich verwandelt sie sich dabei in Dextrin oder Zucker, was wenigstens durch Digeriren oder Kochen mit verdünnten Säuren geschieht. Durch Behandlung mit starker Salpetersäure giebt sie Oxalsäure und Zuckersäure, keine Schleimsäure. Von wässerigem Kali wird sie leicht aufgelöst, ohne zu gelatiniren, und durch Säuren wieder gefällt. Mit Barytwasser giebt sie keinen Niederschlag, aber gegen Borax und Galläpfelauszug verhält sie sich ebenso wie die gewöhnliche Stärke.

Die Flechtenstärke ist nicht, wie das Amylum, in Form von Körnern in den Zellen der Pflanzen abgelagert, sie bildet vielmehr, wenigstens bei der *Cetraria islandica*, die Intercellularsubstanz, und ist als solche gleichförmig zwischen den Zellen verbreitet, namentlich zwischen den feinen Zellen der äufseren Rindenschicht. Man erkennt dies, indem man einen Schnitt derselben mit concentrirter Salzsäure befeuchtet, durch das Mikroskop betrachtet, wobei man die Flechtenstärke in der Säure zu einer wasserhellen Gallerte aufquellen und die Zellen aus einander treten sieht. Die Behandlung mit Salzsäure bietet sogar ein einfaches Mittel dar, die Flechtenstärke im reinen Zustande darzustellen. Man übergiefst dazu die von anhängenden fremdartigen Theilen gereinigte Flechte mit concentrirter Salzsäure, worin sie alsbald zu einer schleimigen Masse zergeht, verdünnt diese mit einer angemessenen Menge Wasser und bringt sie dann auf ein wollenes Tuch, um die saure und schleimige Stärkelösung von der Zellensubstanz zu trennen. Sie ist noch durch suspendirte Theile verunreinigt, kann indess nicht filtrirt, sondern muss dadurch gereinigt werden, dass man durch Zusatz von Alkohol einen Theil der Stärke als gelatinösen Niederschlag ausfällt und die Flüssigkeit mit demselben stark schüttelt, wobei er die verunreinigenden Theile in sich einschliefst. Die ganze Masse wird dann auf ein wollenes Tuch gebracht, und die im Anfange trübe ablaufende Flüssigkeit auf dasselbe zurückgegossen, bis sie ganz klar durchfliefst, worauf sie mit mehr Alkohol vermischt und dadurch die Flechtenstärke als blendendweifser Niederschlag abgeschieden wird, den man mit Alkohol auswäscht. Nach dem Trocknen bildet sie eine fast farblose, durchscheinende Masse, deren Zusammensetzung der Formel $C_{12}\,H_{10}\,O_{10}$ entspricht. Mit Wasser quillt sie auf und wird in diesem Zustande durch Jod ebenso blau gefärbt wie Amylum. Mit kochendem Wasser bildet sie eine vollkommen klare Auflösung, die ganz das oben angegebene Verhalten zeigt und durch Jod auch nicht blau, sondern grünlich oder bräunlich gefärbt wird. Die durch Alkohol aus dieser Lösung abgeschiedene Stärke nimmt dagegen mit Jod wieder eine blaue Farbe an. Es scheint hiernach, dass der Stärke nur im aufgequollenen, nicht wirklich gelösten Zustande diese Eigenschaft zukommt, und dass das Amylum aus dem Grunde unter allen Umständen mit Jod blau wird, weil es mit Wasser nur eine aufgequollene Masse und keine wirkliche Lösung bilden kann (Knopp und Schnedermann).

Manche Flechten-Species enthalten eine Stärkeart, die von der beschriebenen abweicht. *Lichen fastigiatus* z. B. giebt, mit kochendem

Wasser u. s. w. ebenso wie die isländische Flechte behandelt, eine Stärke, deren Auflösung in kochendem Wasser zwar schleimig ist, und beim Einkochen sich mit einer Haut bedeckt, aber durchaus nicht gelatinirt. Völlig eingetrocknet ist diese Stärke in kaltem Wasser ebenfalls fast unlöslich und quillt damit auf. Mit basisch essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen mehr durchscheinenden und schleimigen Niederschlag. Durch Galläpfelauszug wird sie nicht gefällt. Aus *Lichen fraxineus* lässt sich auf gleiche Art eine Substanz darstellen, die dieselben Eigenschaften besitzt, aber weder durch basisch essigsaures Bleioxyd, noch durch Galläpfelauszug gefällt wird. Beide Stärkearten sind übrigens von Inulin begleitet, welches sich beim Erkalten der Abkochung pulverförmig ausscheidet (Berzelius). *Schn.*

Fleisch. Das Fleisch oder die Muskelsubstanz ist, anatomisch betrachtet, ein combinirtes Gewebe, in dessen Zusammensetzung mehrere Formelemente eingehen, nämlich eigenthümliche Fasern, Bindegewebe, Nerven, Blut- und Lymphgefäfse. Den hauptsächlichsten Bestandtheil machen die eigentlichen Muskelfasern, die Muskelprimitivbündel aus, Stränge von $^1/_{140}$ bis $^1/_{40}$ mm. Breite, die auf ihrer Oberfläche quergestreift erscheinen und meistens mit einer dünnen körnigen Hülle, dem Sarcolema, umgeben sind. Zuweilen gewahrt man an ihnen eine deutliche Längsfaserung. Eine grofse Anzahl dieser Primitivfasern wird durch Bindegewebe zu Bündeln vereinigt, welche letzteren wieder zu gröfseren Bündeln und diese endlich zu vollständigen Muskeln zusammentreten. Zwischen den Primitivbündeln verlaufen in verschiedenen Richtungen Gefäfse und Nerven, während das Bindegewebe mit Fettzellen mehr oder weniger angefüllt ist. Das Ganze ist von einer sauer reagirenden Flüssigkeit durchtränkt. Seiner chemischen Beschaffenheit nach ist das Fleisch, wie sich aus der Mannichfaltigkeit der dasselbe constituirenden Formbestandtheile erwarten lässt, eine sehr zusammengesetzte Substanz. Wir unterscheiden in derselben zunächst 1) die eigentliche Fleischsubstanz und 2) die Fleischflüssigkeit, von welcher die erstere durchdrungen ist.

1) Die Fleischsubstanz.

Wäscht man fein zerhacktes Fleisch wiederholt mit Wasser aus und presst den Rückstand, so bleibt eine röthlichgraue oder weifse geschmack- und geruchlose Masse zurück, welche aufser leimgebendem Gewebe, Blut- und Lymphgefäfsen und Nervensubstanz der Hauptsache nach aus Muskelfasern besteht. Diese letzteren lassen sich in keiner Weise vollständig isoliren. Die Elementaranalysen, welche mit derselben angestellt wurden, haben daher nur einen approximativen Werth. Die gewöhnliche Annahme, dass die Muskelfasern in ihrer chemischen Natur mit dem Fibrin übereinstimmen, welche sich auf das Verhalten derselben gegen Essigsäure, Kalilauge u. s. w. stützt (Aufquellen und theilweise Lösung in Essigsäure, Löslichkeit in Kalilauge, gelbe Färbung durch Salpetersäure, Fällung der essigsauren Lösung durch Kaliumeisencyanür u. s. w.), entbehrt streng genommen einer genauen Nachweisung. Der Umstand, dass die Querstreifen der Primitivbündel bei der Behandlung mit Essigsäure und Kalilauge sich gar nicht oder nur wenig verändern, während die zwischen denselben liegende Substanz aufquillt, durchscheinend und zuletzt gelöst wird, macht vielmehr wahrscheinlich, dass die Muskelfasern aus zwei verschiedenen Substanzen bestehen. Auch die Elementaranaly-

sen, welche mit möglichst reiner Substanz angestellt wurden, ergaben constant eine geringere Quantität Kohlenstoff, als dem Fibrin zukommt. Schmidt[1]) fand nach Abzug der Asche in der möglichst gereinigten Muskelsubstanz bei

	Astacus fluviat.		*Melalontha vulg.*
C	52,14	52,39	52,08
H	7,10	7,18	7,14
N	15,22	15,44	15,34

2) Die Fleischflüssigkeit

besteht, abgesehen von dem Blute, welches die Gefäfse noch einschliefsen, aus einem sauren Liquidum, in welchem eine Reihe interessanter Stoffe, über die wir in neuester Zeit durch die Arbeit von Liebig Aufschluss erhalten haben, enthalten sind. Beim Erhitzen derselben scheiden sich zunächst farblose Flocken von Albumin aus, während die Flüssigkeit die rothe Färbung noch beibehält. Erst bei höherer Temperatur tritt die Abscheidung des Farbstoffs ein. Die abfiltrirte Flüssigkeit reagirt stark sauer, selbst bei blutreichem Fleische. Sie enthält als Ursache dieser sauren Reaction freie Milchsäure und eine eigenthümliche Säure, die Inosinsäure, ferner krystallinische organische Stoffe, Kreatin und Kreatinin, von welchen die letztere eine organische Base ist, und endlich noch extractive Materien und unorganische Verbindungen.

a) Das Kreatin.

Diese Substanz wurde 1835 von Chevreul entdeckt. Spätere Versuche, dieselbe genauer zu studiren, missglückten, nur Wöhler gelang es, zu zeigen, dass sie nicht mit dem Allantoin identisch sey. Die Schwierigkeit der Darstellung fand Liebig in der freien Säure begründet, durch welche das Kreatin seine Krystallisirbarkeit einbüfst. Das Verfahren von Liebig besteht in Folgendem. Die durch Aufkochen von Albumin und Farbstoff befreite Fleischflüssigkeit wird durch ein Tuch geseiht, dann filtrirt und mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Baryt versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag, bestehend aus phosphorsaurem Baryt und phosphorsaurer Bittererde, wird abfiltrirt und das Filtrat sodann vorsichtig abgedampft, wobei sich, wenn überschüssiger Baryt zugesetzt wurde, an der Oberfläche kohlensaurer Baryt ausscheidet. Wenn die Flüssigkeit Syrupsconsistenz erreicht hat, so überzieht sich die Oberfläche mit einer Haut, welche in Wasser, ohne sich zu lösen, aufquillt. Dies ist besonders der Fall bei Pferde- und Kalbfleischbrühe, weniger bei der von Ochsenfleisch. Sobald das Flüssigkeitsquantum bis auf $\frac{1}{20}$ eingeengt ist, stellt man sie an einem mäfsig warmen Orte zum weiteren Verdampfen hin, wo sich dann nach und nach das Kreatin in Form kleiner farbloser Nadeln ausscheidet. Das so erhaltene Kreatin wird durch ein Filtrum von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser, zuletzt mit Weingeist ausgewaschen, dann in heifsem Wasser gelöst und, wenn nöthig, mit etwas Thierkohle gereinigt, worauf man es in vollkommen reinen Krystallen erhält. Diese sind farblos, durchsichtig und von starkem Glanze; sie gehören dem klinorhombischen Systeme an. Bei 100° verlieren sie Wasser und werden matt. Der Wasserverlust beträgt 12,08 Proc. oder 2 Aequivalent. Das

[1]) Zur vergleichenden Physiologie der wirbellosen Thiere. Seite 22.

krystallisirte Kreatin besteht nach Liebig aus $C_8H_9N_3O_4 + 2HO$. Die Formel des getrockneten ist $= C_8H_9N_3O_4$.

Das Kreatin löst sich leicht in kochendem Wasser; 1 Thl. Kreatin löst sich in 74,4 Wasser von 18° C.; in kaltem Weingeist ist es so gut wie unlöslich. Der Geschmack desselben ist bitter, im Schlunde kratzend. Es hat keinen basischen Charakter. Merkwürdig ist die Einwirkung starker Mineralsäuren. Aus der in der Kälte mit Salzsäure versetzten Lösung scheidet sich das Kreatin unverändert aus. Erhitzt man die mit Salzsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure versetzte Lösung, so erhält man nach dem Abdampfen Krystalle, welche Verbindungen der Säuren mit einer neuen Substanz, dem Kreatinin, sind. Dasselbe findet sich auch neben dem Kreatin in der Fleischflüssigkeit präformirt. Auf die Darstellung und Eigenschaften desselben werden wir weiter unten zurückkommen.

Fügt man zu einer kochend gesättigten Lösung von Kreatin das zehnfache Gewicht desselben an reinem kryrtallisirten Aetzbaryt, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar. Später entwickelt sich Ammoniak, dessen Bildung von der Ausscheidung kohlensauren Baryts begleitet wird. Nach dem Filtriren, wobei nur kohlensaurer Baryt auf dem Filter bleibt, enthält die Flüssigkeit eine neue Base, welche von Liebig Sarkosin genannt wurde. Den in der Flüssigkeit noch enthaltenen Baryt schafft man durch einen Strom von Kohlensäure weg, dampft bis zur Syrupsconsistenz ab, worauf bei ruhigem Stehen sich das Sarkosin ausscheidet. Dasselbe bildet gerade rhombische Säulen, deren Enden zugeschärft sind. Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Bei 100° behalten sie ihr Ansehen, sie schmelzen bei einer etwas höheren Temperatur und verflüchtigen sich ohne Rückstand. Die Analyse ergab $C_6H_7NO_4$. Das Sarkosin bildet mit Säuren Salze, mit Sublimat, essigsaurem Kupferoxyd, Platinchlorid geht es Doppelverbindungen ein. Das schwefelsaure Sarkosin ist in kaltem Weingeist schwierig, in heifsem leichter löslich und scheidet sich aus letzterer Lösung beim Erkalten derselben in vierseitigen, stark glänzenden Krystallen aus. In Wasser ist es leicht löslich, die wässerige Lösung reagirt sauer. Bei 100° verliert es 6,6 Proc. Wasser.

Subtrahirt man von den Elementen des Kreatins die des Sarkosins, so hat man: $C_8H_{11}N_3O_6 - C_6H_7NO_4 = C_2H_4N_2O_2$, welches letztere Glied Harnstoff ist. In der That zerlegt sich das Kreatin bei der Behandlung mit Baryt in Sarkosin und Harnstoff, welcher letzterer vor Vollendung der Operation in der Lösung nachgewiesen werden kann.

b) Inosinsäure.

Sie ist an Baryt und Kali gebunden, in der Mutterlauge vom Kreatin enthalten. Man engt dieselbe etwas weiter ein und versetzt sie mit kleinen Portionen Alkohol, bis sie sich milchig trübt, worauf nach einigen Tagen gelbe oder weifse körnige, blätterige oder nadelförmige Krystelle sich absetzen. Diese bestehen aus einem Gemenge von verschiedenen Substanzen, unter welchen man immer Kreatin findet. Die Hauptsache machen inosinsaure Salze aus, inosinsaures Kali oder Baryt oder beide, je nach der Menge des Barytzusatzes zu der ursprünglichen Flüssigkeit.

Um die Säure für sich darzustellen, löst man den obigen Krystallabsatz in heifsem Wasser und setzt eine Auflösung von Chlorbarium hinzu, worauf man nach dem Erkalten Krystalle von inosinsaurem Baryt erhält, die nach einer zweiten Krystallisation vollkommen rein sind. Die

reine Säure erhält man leicht, indem man das Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt.

Die wässerige Lösung der Inosinsäure ist von saurem, angenehm fleischbrühartigem Geschmack. Durch Alkohol wird sie in weifsen, nicht krystallinischen Flocken gefällt. In Aether ist sie unlöslich. Die wasserfreie Säure besteht aus $C_{10} H_6 N_2 O_{10}$.

Die freie Säure und die löslichen Salze derselben fällen essigsaures Kupferoxyd in grünblauen Flocken. Silbersalze werden durch inosinsaure Salze weifs, Bleisalze ebenfalls weifs gefällt. Die Salze der Inosinsäure mit alkalischen Basen verbreiten beim Erhitzen auf Platinblech einen starken und angenehmen Bratengeruch.

Das inosinsaure Kali erhält man aus der Barytverbindung durch vorsichtiges Ausfällen des Baryts mit kohlensaurem Kali. Es ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in langen feinen vierseitigen Prismen. In Weingeist unlöslich. Verliert bei 100° 7 Atome Krystallwasser, besteht aus 1 At. Kali und 1 At. Inosinsäure.

c) Kreatinin.

Setzt man zu der Mutterlauge von den inosinsauren Salzen etwa das fünffache Volum Alkohol, so trennt sich die Flüssigkeit in 2 Schichten. Wird die leichtere Schicht abgehoben und mit Aether versetzt, so scheidet sich wiederum eine leichtere Schicht über einer schwereren aus. Die schwere syrupartige, gelbliche Flüssigkeit ist eine ziemlich reine Lösung von milchsaurem Kali. Die leichtere enthält ebenfalls davon, ihr Hauptgehalt ist aber Kreatinin. Dampft man die letztere Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz ein, so erstarrt sie durch Ausscheidung von Kreatininkrystallen, die man durch Auswaschen mit Alkohol rein erhält.

Das Kreatinin ist in kaltem Wasser löslich, noch leichter in heifsem; 11,5 Thle. Wasser von 16° lösen 1 Thl. Kreatinin. Die Lösung bläut geröthetes Lackmuspapier. Sie schmeckt in concentrirtem Zustande kaustisch. Die Krystalle des Kreatinins gehören dem monoklinometrischen Systeme an, sie sind gebildet durch das Prisma ∞P, die basische Endfläche $0 P$ und die klinodiagonale Endfläche $\infty P \infty$. Der Winkel $0 P : \infty P \infty = 69^{\circ}\ 24'$, der Winkel, unter welchem die Seitenflächen ∞P in dem orthodiagonalen Durchschnitte zusammentreffen, ist $= 98^{\circ}\ 20'$, der Winkel $\infty P \infty$ mit $\infty P = 130^{\circ},50'$.

Die Zusammensetzung des Kreatinins ist $= C_8 H_7 N_3 O_2$. Es besitzt alle Eigenschaften einer Salzbasis, und bildet mit mehreren Säuren krystallisirende Salze.

Das salzsaure Kreatinin krystallisirt in kurzen, durchsichtigen, farblosen Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Kreatininplatinchlorid erhält man beim Vermischen einer Auflösung von salzsaurem Kreatinin mit Platinchlorid in morgenrothen Säulen.

Das schwefelsaure Kreatinin bildet quadratische Tafeln.

d) Milchsäure.

Schon 1807 wurde von Berzelius aus der Fleischflüssigkeit ein saurer Syrup gewonnen, den er für Milchsäure hielt. Ein bestimmter Nachweis des Vorhandenseyns dieser Säure wurde jedoch erst in neuester Zeit von Liebig geliefert. Sie findet sich als milchsaures Kali in der Mutterlauge von den inosinsauren Salzen, aus welcher die Milchsäure durch Ausziehen mit Alkohol, Zersetzung der Kaliverbindung durch Schwefelsäure oder Oxalsäure, Ausziehen mit Aether gewonnen werden kann.

e) Die extractiven Materien der Fleischflüssigkeit, wie sie bisher beschrieben wurden, sind ihrer eigentlichen Natur nach unbekannt. Sie sind wahrscheinlich Gemenge verschiedenartiger Stoffe, deren Isolirung bis jetzt nicht möglich war. Die eben aufgeführten, von Liebig entdeckten Substanzen wurden früher den Extractivstoffen zugezählt.

f) Die unorganischen Bestandtheile der Fleischflüssigkeit bestehen aus phosphorsauren Alkalien und Chlormetallen, nebst phosphorsaurer Kalk- und Talkerde. Schwefelsaure und kohlensaure Alkalien finden sich nach Liebig in der Asche nicht. Der Menge nach sind die alkalischen Salze bei weitem vorwiegend. Chevreul fand, dass die unorganischen Bestandtheile der Fleischbrühe von Ochsen etwas mehr, als ein Viertel der überhaupt in derselben enthaltenen Stoffe ausmachen. Von diesen waren 81 Proc. in Wasser löslich, der unlösliche Rückstand enthielt 5,77 phosphorsauren Kalk und 13,23 Talkerde. Die phosphorsauren Alkalien sind in der Fleischflüssigkeit vom Ochsen, Pferde und Reh zwei- und dreibasische Verbindungen, in der Hühnerfleischbrühe dagegen sind neben zweibasischen auch noch einbasische enthalten. Bemerkenswerth ist, bei Vergleichung der unorganischen Bestandtheile des Fleisches mit denen des Blutes, dass sich in ersterem Kalisalze, Chlorkalium, aber nur Spuren von Kochsalz finden, während im Blute Chlornatrium und Natronsalze, aber nicht wesentlich Kalisalze vorhanden sind.

Die Mengenverhältnisse der eben beschriebenen Bestandtheile des Fleisches waren wiederholt Gegenstand der Untersuchung. Im Ochsenfleische fand Berzelius:

Wasser	77,17
Fleischfaser, Gefäfse, Nerven, Zellstoff	17,70
Albumin und Hämatoglobulin	2,20
Alkoholextr. mit Salzen	1,80
Wasserextr. mit Salzen	1,05
Eiweifshaltiger phosphors. Kalk	0,08.

Aehnliche Verhältnisse wurden von anderen Forschern in dem Fleische der übrigen Säugethiere gefunden. Das Fleisch der Vögel ist im Allgemeinen reicher an extractiven Materien. Das der Fische und Amphibien ist reicher an Wasser und enthält ebenfalls mehr Extractivstoffe, als das der Säugethiere. *F.*

Fleischbrühe. Sie enthält die eben beschriebenen, in heifsem Wasser löslichen Stoffe der Fleischsubstanz: Kreatin, Kreatinin, extractive Materien, inosin- und milchsaure Salze, phosphorsaure Alkalien, Chlorkalium, phosphorsaure Talkerde nebst Spuren von phosphorsaurer Kalkerde. Sie ist sauer von freier Milch- und Inosinsäure. Alle diese Substanzen sind im Fleische vorgebildet. Der durch Kochen gebildete Leim stellt einen untergeordneten Bestandtheil dar. Aus 32 Pfund knochen- und fettfreiem Ochsenfleische lässt sich ungefähr 1 Pfund trockenes Fleischextract darstellen. Die Verfälschung desselben mit Leim, welche in den sogenannten Bouillontafeln häufig vorkommt, kann leicht nachgewiesen werden. Von dem ächten Fleischextract lösen sich nämlich 80 Proc. in Weingeist von 85 Proc., während von dem gewöhnlichen mit Leim verfälschten höchstens 4 bis 5 Proc. gelöst werden. *F.*

Fliegenstein, Fliegenkobalt, s. Arsen Bd. I. S. 494.

Flintglas s. Glas.

Flötz ist ein älterer Ausdruck für Lager (s. d.). Man sagt z. B. Kupferschiefer-Flötz, Steinkohlen-Flötz u. s. w. Jedoch pflegt man hauptsächlich nur die in der sogenannten Flötz-Formation — zwischen der Uebergangs- und der tertiären Formation — vorkommenden Lager nutzbarer Fossilien damit zu bezeichnen. Von Flötzen im Ur- oder Uebergangsgebirge spricht der Geognost wohl nie, sondern hier belegt man solche Vorkommnisse entweder mit dem Namen Lager, oder nennt sie, in gewissen Fällen, auch wohl Zone, Fallband, Ausscheidung (z. Th.) u. s. w. *Th. S.*

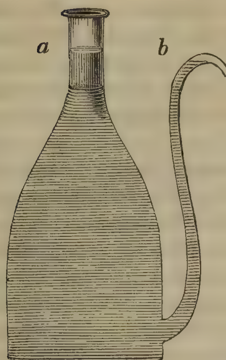
Flohsamenschleim. Die Samen von *Plantago Psyllium*, *P. Cynops* und wahrscheinlich noch anderen Arten dieser Gattung, welche unter dem Namen Flohsamen im Handel vorkommen, enthalten eine Art von Pflanzenschleim, welcher durch Schütteln mit Wasser daraus ausgezogen werden kann und damit eine schleimige Flüssigkeit bildet, die zur Appretur der Seidenwaaren, zur Verdickung der Farben u. s. w. angewandt wird. Nach C. Schmidt[1]), welcher diesen Schleim untersuchte, ist derselbe in den äufsersten Zellenlagen der Epidermis enthalten. Bringt man diese Zellen mit Wasser in Berührung, so saugen sie dasselbe ein, vergröfseren beträchtlich ihr Volum, und werden dann, indem der Schleim an das Wasser übergeht, wahrscheinlich gesprengt, was durch Beobachtung mittelst des Mikroskopes nicht mit Sicherheit entschieden werden kann, weil in dem Mafse, als die Aufquellung erfolgt, die Contouren der Zellen mehr und mehr undeutlich werden und sich der Beobachtung entziehen. Durch Schütteln der Samen mit kaltem Wasser und darauf folgendes Durchseihen durch Flanell erhält man den Schleim in Form einer klaren und farblosen, sehr dicken und gelatinösen Flüssigkeit, die jedoch auch eine geringe Menge stickstoffhaltiger Substanzen enthält. Durch Alkohol wird er daraus in fibrinähnlichen Fäden abgeschieden. Um ihn in reinerer Form darzustellen und möglichst von den unorganischen Beimengungen zu befreien, werden diese zwischen Leinewand gepresst, dann wiederholt in Wasser gelöst, und diese Auflösung oder Aufquellung jedes Mal mit salzsäurehaltigem Weingeist gefällt, worauf man ihn mit Weingeist auswäscht. Er lässt dann, bei 110° getrocknet, beim Verbrennen noch 1,233 Proc. Asche zurück, welche aus phosphorsaurem Eisenoxyd und Gyps besteht, und die in ihm enthaltene organische Substanz besteht aus 45,33 Kohlenstoff, 6,24 Wasserstoff und 48,43 Sauerstoff, scheint also Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss wie das Wasser zu enthalten. Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme wird er in kurzer Zeit in Gummi und Traubenzucker verwandelt. Dasselbe geschieht, wenn man ihn in der Wärme mit stickstoffhaltigen Substanzen, z. B. frischem Weizenkleber, in Berührung bringt, und schon durch die in dem rohen Schleim enthaltenen, stickstoffhaltigen Substanzen kann er theilweise diese Umwandlung erleiden. Von dem Quittenschleime, welchem er sehr ähnlich ist, weicht er dadurch ab, dass er durch Säuren und Alkalien nicht coagulirt wird. *Schn.*

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI. S. 48.

Florentiner Flasche wird ein Glasgefäfs genannt, welches zuerst in Florenz in Gebrauch gekommen ist und dazu dient, die ätherischen Oele von dem bei ihrer Destillation mit übergehenden Wassser zu scheiden. Es besteht aus einer gewöhnlichen Glasflasche, in deren Seitenwand nahe über dem Boden eine S förmig gebogene Glasröhre eingeschmolzen ist, deren höchster Theil jedoch um einen oder zwei Zoll tiefer liegt, als die Mündung der Flasche selbst. Wird dieses Gefäfs, nachdem es zuvor bis an den Hals mit Wasser gefüllt ist, unter das Kühlrohr gestellt, so fliefst alles aus diesem zulaufende Wasser aus der Oeffnung des S förmig gebogenen Rohres ab, sobald die Flüssigkeit in *a* ein gleiches Niveau mit *b* erreicht hat, und alles ätherische Oel sammelt sich auf dem Wasser schwimmend in dem oberen Theile der Flasche bei *a* an, so dass es nachher mit einer Pincette bequem abgehoben werden kann. *Mr.*

Fig. 8.



Florentiner Lack s. **Lacke**.

Flores s. **Blumen**, Bd. I. S. 873.

Flüchtig. Dieser Ausdruck wird häufig gleichbedeutend mit gasförmig und dampfförmig gebraucht. Vorzugsweise bezeichnet man aber damit solche feste und flüchtige Stoffe, welche sich ohne Aenderung ihrer chemischen Beschaffenheit in Dampfform überführen oder verflüchtigen lassen; z. B. die flüchtigen Oele im Gegensatz zu den fetten. *B.*

Flüchtigkeit. Die Eigenschaft eines Körpers, sich verflüchtigen zu lassen. *B.*

Flüsse s. **Glasflüsse**.

Flüssig, Flüssigkeit s. **Aggregatform** und **Cohäsion**, Bd. I. S. 155. Bd. II. S. 328.

Fluor, Fluorine, Phthore. Einfacher, nicht metallischer, im freien Zustande dem Anscheine nach gasförmiger Körper, welcher dem Chlor, Brom und Jod in seinem chemischen Verhalten ähnlich ist, und mit dieser die Gruppe der einfachen Salzbilder ausmacht. Zeichen: F. — Atomgewicht = 117,7. Aequivalent, F̶, = 235,4.

Dass im Fluorcalcium oder dem Flussspath ein eigenthümlicher, von andern bekannten abweichender Körper enthalten ist, muss schon im J. 1670 bekannt gewesen seyn; um diese Zeit wurde nämlich von Schwankhard in Nürnberg bereits mit Flussspath und Schwefelsäure in Glas geätzt. Diese Anwendung des Flussspaths hatte indess lange Zeit hindurch keine nähere Untersuchung zur Folge. Erst Scheele stellte 1771 durch Destillation des Flussspaths mit Schwefelsäure wässerige und kieselhaltige Fluorwasserstoffsäure dar, und erkannte den dabei bleibenden Rückstand als schwefelsauren Kalk. Gay-Lussac und Thénard bereiteten 1808

zuerst die reine Fluorwaseerstoffsäure, hielten sie aber noch für eine Sauerstoffverbindung. Ampère stellte dann 1810 die Ansicht auf, dass sie gleich der Salzsäure eine Wasserstoffsäure sey, und brachte für das Fluor oder das mit dem Wasserstoff verbundene Element auch den Namen Phthore, von φθορά, Zerstörung, wegen der ätzenden Wirkungen der Fluorwasserstoffsäure, in Vorschlag. H. Davy bestätigte diese Ansicht durch Versuche, und Berzelius stellte 1824 eine umfassende Untersuchung an, wodurch die Kenntniss der Fluorverbindungen wesentlich erweitert und vervollständigt wurde.

Das Fluor kommt in der Natur nur in Verbindung mit Metallen vor, und nur in geringer Menge, aber nicht in ganz geringer Verbreitung. Seine häufigste und bekannteste Verbindung ist der Flussspath. Aufserdem ist es in mehreren anderen, zum Sheil seltenen Mineralien enthalten, z. B. in Topas, Kryolith, Warwickit, Ytterocerit, und in geringer Menge findet es sich in vielen in der Natur vorkommenden kieselsauren und phosphorsauren Verbindungen, z. B. häufig im Glimmer, in der Hornblende, im Scapolith, im Apophyllit, nach Breithaupt und Harkort auch oft im Feldspath und verwandten Fossilien, im Wavellit, ferner als Fluorcalcium in geringer Menge in den Knochen und dem Schmelz der Zähne u. s. w.

Die Isolirung des Fluors scheiterte lange Zeit gänzlich an dem Umstande, dass das Fluor mit einem starken Vereinigungsstreben zu fast allen anderen Elementen begabt ist, und deshalb, wenn es auch aus einer Verbindung ausgeschieden wird, sich gewöhnlich sogleich wieder mit der Substanz oder einem Bestandtheil des Gefäfses verbindet. Die Versuche zur Isolirung des Fluors haben daher auch bis jetzt nur ungenügende Resultate gegeben, und im freien Zustande ist das Fluor noch wenig bekannt. H. Davy, welcher zuerst viele solche Versuche anstellte, fand, dass Fluorsilber oder Fluorquecksilber, wenn man es in einem Glasgefäfse mit trocknem Chlorgas behandelt, dabei zersetzt und in Chlormetall behandelt wird, dass aber das frei gewordene Fluor sich sogleich wieder mit dem Silicium und den Alkalimetallen des Glases verbindet, indem es einen Antheil Sauerstoff frei macht; geschah die Zersetzung dagegen in einem Gefäfse von Platin, so bedeckte sich dieses mit einem rothbraunen Ueberzug von Fluorplatin (?). Er kam dadurch auf die Idee, Gefäfse aus Flussspath zur Darstellung des Fluors anzuwenden, die er indess nicht selbst ausgeführt zu haben scheint. Aimé versuchte später, das Fluor in einem auf der Innenseite mit Caoutschuk überzogenen Glasgefäfse darzustellen, indem er darin Fluorsilber mit Chlorgas behandelte, allein das ausgeschiedene Fluor verkohlte das Caoutschuk und bildete mit dessen Wasserstoff Fluorwasserstoffsäure. G. I. Knox und Th. Knox[1]) brachten dann Davy's Vorschlag in Ausführung, und zersetzten in einem Gefäfse aus Flussspath, welches mit einer Platte aus demselben Material geschlossen werden konnte, entwässertes Fluorquecksilber durch trocknes Chlorgas, indem sie letzteres durch eine Röhre hineinleiteten, und dann das mit der Platte verschlossene Gefäfs erhitzten, wobei ein Antheil Quecksilberchlorür sublimirte. Sie erhielten dabei ein gelbgrünes, wahrscheinlich chlorhaltiges Gas, welches eine auf das Gefäfs gelegte Glasplatte stark corrodirte. G. J. Knox[2]) versuchte darauf, das Fluor durch galvanische Zersetzung der Fluorwasserstoffsäure darzustel-

[1]) Journ. f. pract. Chem. Bd. IX. S. 118. [2]) Journ. f. pract. Chem. Bd. XX. S. 172.

len. Er leitete dazu den Strom einer 60paarigen Batterie durch eine möglichst concentrirte Fluorwasserstoffsäure, die in einem Flussspathgefäfse enthalten war, und dasselbe zur Hälfte füllte. Das Gefäfs war mit einer Flussspathplatte bedeckt, die drei Oeffnungen enthielt. Durch die eine derselben ging als negative Elektrode ein Platindrath, durch die zweite als positive Elektrode ein Stück Kohle, welches vorher durch Auskochen mit Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure von den Aschenbestandtheilen befreit worden war; die dritte Oeffnung diente, die Wirkung des frei gewordenen Fluors auf hineingebrachte Körper zu beobachten. Nach Schliefsung des Apparats entwickelte sich am Platindraht in reichlicher Menge Wasserstoffgas; ein in die Oeffnung gesteckter Streifen Lackmuspapier wurde nach Verlauf von zwei Stunden gebleicht; Gold, auf oder in die Oeffnung gebracht, zeigte sich erst nach 15stündiger Wirkung der Batterie angegriffen und dunkelbraun gefärbt. Wurde auf die Oeffnung ein Rohr von klarem Flussspath gesetzt und das Gas hindurchgeleitet, so zeigte sich dasselbe farblos. Auch Fluorblei wurde zersetzt, wenn dasselbe in einer gebogenen Glasröhre geschmolzen und dann mittelst einer positiven Elektrode aus Kohle und einer negativen aus Platin der Wirkung des Stromes ausgesetzt wurde; an der Kohle entwickelte sich dabei viel Gas, welches aber sogleich auf die Substanz der Röhre wirkte, und daher hineingebrachtes Lackmuspapier nicht entfärbte. Auch Baudrimont[1]) hat zur Isolirung des Fluors Versuche angestellt, die jedoch keine besonders bemerkenswerthe Resultate gegeben haben.

Louyet[2]) versuchte zuletzt wieder die Zersetzung wasserfreier Fluormetalle als Mittel zur Abscheidung des Fluors anzuwenden. Er bediente sich dazu vorzüglich des Fluorquecksilbers, erhalten durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Fluorwasserstoffsäure, Abdampfen und Erhitzen, wobei aber nach ihm neben Wasser auch Fluorwasserstoffsäure entweicht, und ein Oxyfluorid zurückbleibt, dessen Sauerstoffgehalt auf die Reinheit und die Eigenschaften des entwickelten Fluors offenbar von Einfluss seyn kann. Die Zersetzung bewirkte er in einem Flussspathgefäfse, welches mit Metalldraht umflochten war, indem er das entwässerte Fluorid hineinbrachte, dann das Gefäfs mit trockenem Chlorgas füllte, mit einem Flussspathstöpsel verschloss und ¼ Stunde lang erhitzte. Den gasförmigen Inhalt des Entwickelungsgefäfses leitete er darauf in kleine aus Flussspath verfertigte Recipienten. Diese Recipienten bestanden aus einem parallelepipedischen Flussspathstück, in welchem eine cylindrische, 2 Centim. weite Höhlung ausgebohrt war; in die Höhlung passte ein Stöpsel aus Flussspath, so dass er auf den Boden derselben hinabreichte und dieselbe ganz ausfüllte. In der halben Höhe des ausgebohrten cylindrischen Raumes waren an zwei einander gegenüberliegenden Stellen der Wand Oeffnungen angebracht und in diese zwei Plättchen von durchsichtigem Flussspath eingesetzt, durch welche die Beschaffenheit des Inhalts beobachtet werden konnte. Die Füllung eines Recipienten wurde nun dadurch bewirkt, dass man denselben sammt dem in ihm steckenden Flussspathcylinder auf die Oeffnung des Entwickelungsgefäfses stellte, worauf der Flussspathcylinder in letzteres hineinfiel, und ein gleiches Volumen des gasförmigen Inhalts in den Recipienten hineingetrieben wurde. Letzterer wurde dann zu Beobachtungen auf eine Flussspathplatte geschoben, und in gleicher Art andere Recipienten mit dem Gas

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. VII. S. 447. — [2]) Compt. rend. T. XXIII. u. XXIV.

gefüllt. Das so erhaltene Gas ist nach Louyet farblos, von eigenthümlichem Geruch, bleicht Pflanzenfarben nicht, greift Glas nur schwach oder vielleicht gar nicht an, zersetzt dagegen das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Einwirkung des Sonnenlichtes, und verbindet sich mit allen Metallen, mit Ausnahme von Gold und Platin, auf welche es, wenigstens wenn es nicht im Ausscheidungsmomente sich befindet, keine Wirkung ausübt. *Schn.*

Fluor, Bestimmung desselben. — Die Eigenschaft der Fluorwasserstoffsäure, Glas zu ätzen, gewährt ein einfaches Mittel zur Auffindung der kleinsten Mengen des Fluors in allen Verbindungen, worin nicht zugleich Kieselerde enthalten ist. Die fein gepulverte Substanz, in der man Fluor nachweisen will, wird im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure zum Brei angerührt und gelinde erwärmt, während sich darüber eine mit einer dünnen Wachsschicht überzogene Glasplatte befindet. Sind zuvor in die Wachsschicht mit einer feinen Spitze einige Schriftzüge eingegraben und dadurch entsprechende Stellen des Glases blofs gelegt, so werden diese von den aufsteigenden Flusssäuredämpfen geätzt und dem Auge deutlich sichtbar, sobald man den Wachsüberzug entfernt.

Die Aetzung gelingt nicht, wenn die untersuchte Verbindung reich an Kieselerde ist, weil in diesem Falle nicht Flusssäure, sondern Fluorsilicium entweicht. Ist die Menge dieses Gases nicht zu gering, so wird seine Natur leicht erkannt, wenn man es von Wasser absorbiren lässt, wobei Kieselsäure als gallertartiger Niederschlag sich abscheidet, und Kieselfluorwasserstoffsäure aufgelöst bleibt. Werden einige Tropfen dieser sauren Lösung auf einem Uhrglase verdampft, so entweicht zuerst Wasser, und die zurückbleibende concentrirte Kieselfluorwasserstoffsäure zerfällt in Fluorsilicium und Flusssäure, welche an der Stelle, wo sie mit dem Glase in Berührung ist, einen matten Fleck zurücklässt.

Auch durch das Löthrohr kann selbst ein geringer Gehalt an einem Fluormetall nachgewiesen werden, besonders, wenn die Verbindung zugleich Wasser enthält. Eine Probe derselben wird mit Phosphorsalz innig gemengt, und am Ende einer an beiden Seiten offenen Glasröhre erhitzt, so dass die Flamme theilweise in die Röhre hineingetrieben wird. Wenn die Substanz Flusssäure enthält, so entweicht dieselbe und condensirt sich mit den Wasserdämpfen in dem oberen kälteren Theile der Röhre, wo sie nach dem Verdampfen einen matten Fleck zurücklässt.

Die quantitative Bestimmung des Fluors ist mit Schwierigkeiten verbunden und liefert nie so genaue Resultate wie die des Chlors und Jods. Von den Wasserstoffsäuren der übrigen Haloïde wird sie durch Fällung mit Chlorcalcium und Ammoniak als Fluorcalcium getrennt, welches in Wasser unlöslich und in jenen Säuren nur wenig löslich ist. Der gelatinöse Niederschlag wird filtrirt und mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen, um den durch die Kohlensäure der Luft möglicher Weise gefällten kohlensauren Kalk aufzulösen, darauf getrocknet und geglüht.

In den unlöslichen Verbindungen des Fluors kann der Gehalt desselben aus dem Gewichtsverlust berechnet werden, welchen man erhält, wenn die zuvor durch Erhitzen von Wasser befreite, fein gepulverte,

genau gewogene Substanz in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und so lange erhitzt wird, bis alle Fluorwasserstoffsäure und der Ueberschuss der Schwefelsäure verjagt sind. Aus der Bestimmung der im Rückstande enthaltenen, mit Schwefelsäure verbundenen Basen ergiebt sich durch Vergleichung mit dem ursprünglichen Gewichte die Menge des ausgetriebenen Fluors. Diese Methode kann nur in seltenen Fällen Anwendung finden, nämlich nur dann, wenn aufser dem Fluor keine anderen flüchtigen negativen Bestandtheile und keine Kieselerde in der Verbindung enthalten sind.

Wr. hat daher folgende, sehr zweckmäfsige Methode vorgeschlagen. Die fluorhaltige Substanz wird fein gepulvert und gewogen, und wenn sie nicht schon an und für sich reich an Kieselsäure ist, mit reiner Kieselerde innig gemengt. Dieses Gemenge wird in einem Kölbchen mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, und letzteres mit einem doppelt durchbohrten Korke, in dem sich einerseits ein Chlorcalciumrohr, andererseits ein auswendig durch einen Wachspfropfen verschliefsbares Glasröhrchen befindet, luftdicht verschlossen; der ganze Apparat wird darauf rasch gewogen und durch Erwärmung das Fluorsiliciumgas ausgetrieben. Zuletzt, nachdem die Zersetzung beendet ist, öffnet man die durch den Wachspfropfen verschlossene Röhre, und zieht vermittelst der Luftpumpe noch den Rest des im Apparate vorhandenen Fluorkieselgases aus. Eine zweite Wägung desselben giebt den Gewichtsverlust an, welcher der Menge des entwichenen Fluorsiliciums entspricht, und woraus sich der Fluorgehalt leicht berechnen lässt. *Schn.*

Fluorborsäure s. **Borfluorwasserstoffsäure**, Bd. I. S. 926.

Fluormetalle, **Fluoride**, **Fluorüre**, die **flusssauren Salze** der älteren Chemiker, nennt man die Verbindungen des Fluors mit den Metallen. Sie gehören in die Classe der Haloïdsalze. Ihre Zusammensetzung ist, wie bei den übrigen Haloïdsalzen, der der Sauerstoffverbindungen der nämlichen Metalle entsprechend, in der Art, dass für jedes Sauerstoffatom in dem Oxyd 1 Aeq. Fluor in die entsprechende Fluorverbindung eingeht; jedoch existiren bei manchen Metallen nicht alle den einzelnen Oxyden analogen Fluorverbindungen, oder sind wenigstens noch nicht dargestellt. Dieses gilt namentlich von denjenigen, die in ihrer Zusammensetzung den Superoxyden entsprechen würden. Die Bezeichnungsweise der Fluormetalle ist der der Chlormetalle durchaus ähnlich (s. d. Art.).

Die Eigenschaften der einzelnen Fluormetalle sind sehr verschieden. Viele von ihnen haben mit den ihnen entsprechenden Chlorverbindungen grofse Aehnlichkeit, andere weichen wieder sehr davon ab. Die Fluorverbindungen der meisten Metalle sind starre Körper, andere, namentlich die einiger säurebildenden Metalle, sind flüchtige, rauchende, ätzende Flüssigkeiten oder bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Die starren Fluormetalle sind theils in Wasser auflöslich und mehr oder weniger leicht krystallisirbar, theils in Wasser unlöslich und amorph, und dieses ist bei den Fluormetallen im Allgemeinen häufiger der Fall, als bei den Chlormetallen. Die in Wasser nicht löslichen starren Fluormetalle bilden gewöhnlich sehr gelatinöse, gallertartige Niederschläge, die, wenn sie farblos sind, im Wasser fast dasselbe Lichtbrechungsver-

mögen zeigen, wie das Wasser, und daher oft kaum in der Flüssigkeit zu erkennen sind. Beim Erhitzen bei Auschluss der Luft erleiden die meisten keine Veränderung, andere sind flüchtig und destillirbar. Bei Zutritt der Luft erhitzt, werden viele im geringen Grade durch die Feuchtigkeit derselben zersetzt, indem das Metall sich oxydirt und etwas Fluorwasserstoffsäure entweicht. Die in Wasser löslichen Fluormetalle reagiren zum Theil alkalisch, und ihre Lösungen, selbst die von Fluorkalium und Fluornatrium, greifen beim Verdunsten, ja selbst beim Aufbewahren in Glasgefäfsen, dieselben stark an. Chlor, Brom und Jod scheinen im Allgemeinen auf die Fluormetalle nicht einzuwirken oder ihre Wirksamkeit sich darauf zu beschränken, dass sie einige niedrigere Fluorverbindungen in höhere umwandeln, indem sie sich mit einem Antheil des Metalls verbinden. Von concentrirter Schwefelsäure werden die Fluormetalle in der Wärme durchgehends leicht und vollständig zersetzt; nur diejenigen Fluorverbindungen, die in ihrer Zusammensetzung den Säuren entsprechen, machen davon eine Ausnahme. Salzsäure und Salpetersäure dagegen zersetzen die Fluormetalle meistens nur langsam und unvollkommen, und manche in Wasser unlösliche lösen sich in diesen Säuren auf, ohne selbst in der Wärme eine merkliche Zersetzung zu erleiden.

Nur wenige Fluormetalle verbinden sich mit Wasser. Mehrere von ihnen, nämlich die Fluorverbindungen einiger säurebildenden Metalle, werden bei Berührung mit Wasser vollständig zersetzt, indem Fluorwasserstoffsäure und die entsprechende Sauerstoffverbindung des Metalls entstehen. Andere erleiden durch Wasser dieselbe Zersetzung, aber nur partiell, indem das gebildete Oxyd mit unzersetztem Fluormetall eine Verbindung eingeht, damit ein basisches Fluormetall, ein Oxyfluorid, bildend. Solche basische Fluorverbindungen sind zwar von mehreren Metallen bekannt, allein nur wenige derselben sind genau in Bezug auf ihre Zusammensetzung untersucht. Einige Fluormetalle verbinden sich mit Fluorwasserstoffsäure zu sauren Salzen; solche saure Fluorverbindungen kennt man namentlich von Kalium, Natrium und Ammonium. Die Fluormetalle gehen ferner unter sich zahlreiche Verbindungen ein, und unterscheiden sich dadurch auffallend von den Chlormetallen, bei denen solche Doppelverbindungen weit seltener sind. Die Fluoride aller basenbildenden Metalle bilden nicht nur mit Fluorkiesel und Fluorbor, sondern auch mit den Fluoriden der meisten säurebildenden Metalle, Doppelverbindungen, und die Fluoride der Alkalimetalle gehen aufserdem auch mit den Fluoriden der basenbildenden Metalle zahlreiche Doppelverbindungen ein. Die Fluormetalle bilden in einigen Fällen auch mit anderen Salzen Doppelverbindungen; dahin gehören die Verbindungen von einem Fluorid mit dem Chlorid des nämlichen Metalls, ferner die Verbindungen von Fluormetallen mit Silicaten, wovon der Topas ein Beispiel liefert. Wie es scheint, bildet Fluorcalcium Doppelverbindungen mit den schwefelsauren Salzen von Baryt, Strontian und Kalk. Zu den besonders merkwürdigen Verbindungen gehören endlich noch die von Fluorkalium mit Fluormolybdän oder Fluorwolfram und molybdänsaurem oder wolframsaurem Kali.

Einige Fluormetalle kommen als Mineralien vor, z.B. Fluorcalcium, Fluorcerium, Fluor-Aluminium-Natrium. Viele in der Natur vorkommende Mineralien, namentlich Silicate, wie der Glimmer, die Hornblende, enthalten kleine Antheile von Fluorverbindungen.

Die Darstellung der Fluormetalle ist verschieden nach ihren Eigenschaften. Die auflöslichen erhält man im Allgemeinen durch Behandeln der Oxyde oder der Metalle selbst mit Fluorwasserstoffsäure, die unlöslichen durch Fällung der Metallsalze mit Fluorkalium, und die flüchtigen durch Destillation der ihnen entsprechenden Sauerstoffverbindung mit Flussspath und Schwefelsäure.

Ueber die Erkennung der Fluormetalle und Bestimmung ihres Fluorgehalts s. Fluor, Bestimmung desselben. *Schn.*

Fluorwasserstoffsäure, *Fluoridum hydricum*, Flusssäure, Flussspathsäure, *Acide fluorique*, *Acide hydrofluorique*. Von Gay-Lussac und Thénard i. J. 1808 zuerst in reinem Zustande dargestellt. (Das Historische siehe im Uebrigen im Art. Fluor.) Formel und Aequivalent = HF = 246,3.

Zusammensetzung (Berzelius):

1 Aeq. Fluor	233,8	— 94,95
1 Aeq. Wasserstoff	12,5	— 5,05
1 Aeq. Fluorwasserstoffsäure = .	246,3	— 100,00

Das Gas der Fluorwasserstoffsäure enthält wahrscheinlich, den anderen Wasserstoffsäuren entsprechend, in 1 Vol. $\frac{1}{2}$ Vol. Fluorgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoffgas, ohne Condensation mit einander verbunden, wonach sein spec. Gew. = 0,6805 seyn würde, was indess bis jetzt nicht durch Versuche bestimmt ist.

Um reine und concentrirte Fluorwasserstoffsäure zu bereiten, wird ausgesuchter reiner Flussspath fein gepulvert, mit seinem doppelten Gewicht möglichst concentrirter englischer Schwefelsäure mittelst eines Platinspatels gemischt und dieses Gemisch in einem Destillirapparat von Blei, oder besser von Platin, der Destillation unterworfen. Die entweichenden Dämpfe werden in einer bleiernen oder platinenen Vorlage, die durch umgelegten Schnee oder gestofsenes Eis kalt erhalten wird, aufgefangen und verdichtet. Ein Theil der Säuredämpfe entweicht dabei gewöhnlich durch die Fugen des Apparates, diese dürfen aber gleichwohl nicht lutirt werden, weil dadurch die Säure verunreinigt werden würde. Die Destillation wird bei gelinder Wärme, die immer weit unter dem Siedepunkt der Schwefelsäure bleiben muss, so lange fortgesetzt, als noch Fluorwasserstoffsäure überdestillirt. Letztere wird am besten in einem gut verschlossenen Gefäfse von Gold oder Platin, in Ermangelung dessen aber in einer bleiernen Flasche aufbewahrt, an welcher sich aber kein Zinn befinden darf, weil dieses von der Säure rasch aufgelöst wird.

Die concentrirte Fluorwasserstoffsäure ist ein farbloses, wasserklares, sehr saures Liquidum von 1,0609 spec. Gew., welches bis — 20° abgekühlt werden kann, ohne zu erstarren. Sie ist sehr flüchtig und geräth schon bei einer nicht weit über 15° liegenden Temperatur in's Sieden. An der Luft stöfst sie einen starken Rauch aus, indem ihr Gas sich mit dem Wasserdampfe der Luft verbindet, und sich als wässerige Säure niederschlägt. Sie riecht sehr stark und erstickend, und wirkt sehr nachtheilig sowohl auf die Respirationsorgane, als auch auf andere Theile des Körpers, wenn diese dem Dampfe der Säure ausgesetzt, oder mit der flüssigen Säure benetzt werden. Im Allgemeinen und namentlich wenn die Säure auf eine wunde Stelle wirkte, entsteht dadurch im Anfange ein heftiger Schmerz, der nicht selten von einem

gelinden Wundfieber begleitet ist; die afficirte Stelle wird dann weifs und bedeckt sich mit einer dicken Eiterblase, welche später in eine nur langsam heilende Wunde übergeht. Um bei einer vorgekommenen Verletzung den Schmerz zu lindern, muss man die Blase möglichst bald öffnen, auch kann man die Stelle mit schwacher Kalilösung oder verdünntem Ammoniak befeuchten, nachdem man sie zuvor mit Wasser gewaschen hat.

Mit Wasser ist die Fluorwasserstoffsäure in allen Verhältnissen mischbar, und sie vereinigt sich mit demselben mit ähnlicher Heftigkeit und Wärme-Entwickelung, wie die concentrirte Schwefelsäure. Ihr spec. Gewicht wird dabei gröfser und kann nach H. Davy bei einem gewissen Verhältniss zwischen Säure und Wasser auf 1,25 steigen. Vorzüglich ausgezeichnet ist ihr Verhalten zu Kieselsäure und kieselsauren Verbindungen. Erstere löst sie unter starker Erhitzung zu einer farblosen, wasserklaren Flüssigkeit auf, die dann Kieselfluorwasserstoffsäure, $3 H F . 2 Si F_3$, enthält; war die Säure concentrirt, so geräth sie dabei ins Kochen, und ein Theil der gebildeten Fluorkieselsäure entweicht als Gas. Die Silicate zersetzt sie mit gleicher Heftigkeit in der Art, dass sie mit der Kieselsäure Wasser und Fluorkiesel, mit der Basis Wasser und ein Fluormetall bildet, welches dann mit dem Fluorkiesel in Verbindung tritt; aus kieselsaurer Kalkerde entsteht z. B. auf diese Art Kieselfluorcalcium, $3 Ca F . 2 Si F_3$ und, je nach dem Verhältniss zwischen Kieselsäure und Kalkerde, aufserdem noch Fluorcalcium oder Fluorkiesel, der dann mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure sich verbindet. Auf dieser Wirkung beruht sowohl ihre Anwendung zur Zersetzung der Silicate bei chemischen Analysen, als auch ihre Eigenschaft, Glas anzufressen und matt zu machen, und die Anwendung, die in dieser Beziehung von ihr gemacht wird (s. d. Art. Glasätzen). Bringt man concentrirte Fluorwasserstoffsäure auf eine Glasfläche, so tritt augenblicklich eine starke Erhitzung ein, die Säure geräth in starkes Kochen und verfliegt, während das Glas zerfressen, und mit einem weifsen Pulver bedeckt, zurückbleibt, welches aus Kieselfluor-Calcium, -Kalium, -Natrium u. s. w. besteht. Aetzt man das Glas mit dem Dampfe der Fluorwasserstoffsäure, so setzen sich diese Salze an den geätzten Stellen fest, und machen dieselben rauh und deutlich sichtbar; geschieht die Aetzung dagegen mit liquider und verdünnter Säure, so werden sie von der Flüssigkeit fortgespült und theilweise aufgelöst, und die geätzten Stellen sind zwar vertieft, aber an ihrer Oberfläche ziemlich glatt und weniger gut sichtbar. Ein ähnliches Verhalten, wie gegen Kieselsäure, zeigt die Fluorwasserstoffsäure auch gegen Bor-, Tantal-, Titan-, Molybdän- und Wolframsäure; sie löst alle diese Körper mit Leichtigkeit auf, und diese Lösung enthält dann immer eine der Kieselfluorwasserstoffsäure entsprechende Doppelverbindung.

Unter den einfachen Stoffen sind es vorzüglich die Metalle, auf welche die Fluorwasserstoffsäure mit Heftigkeit einwirkt, indem sie mit denselben unter Wasserstoff-Entwickelung und zum Theil, wie beim Kalium, mit heftiger Explosion, ein Fluormetall bildet. Diese Umwandlung erleiden nicht nur die Metalle, die auch von Salzsäure aufgelöst werden, sondern auch andere, auf welche Salzsäure nicht einwirkt, z. B. nach Berzelius Kupfer und Silber, werden von der Fluorwasserstoffsäure unter Wasserstoff Entwickelung langsam aufgelöst. Sie löst überdies mehrere einfache Stoffe auf, die sonst in Säuren ganz unlöslich sind, nämlich ungeglühtes Silicium, Bor, Zirconium und Tantal; dabei entweicht Wasserstoffgas

und die Lösung enthält eine Doppelverbindung von Fluorwasserstoffsäure mit dem neu entstandenen Fluorid. Silicium, welches geglüht war, und Titan löst sie dagegen nicht auf; diese sind aber in einem Gemisch von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure auflöslich, indem Stickoxydgas entweicht. Gold und Platin werden dagegen weder von der Säure für sich, noch von einem solchen Gemisch aufgelöst.

Nach Versuchen von Louyet[1]) enthält die nach dem angegebenen Verfahren dargestellte Fluorwasserstoffsäure, welche bis dahin als wasserfrei angesehen wurde, noch eine gewisse Menge Wasser, und die wasserfreie Säure ist nach ihm bei gewöhnlicher Temperatur, und selbst bei Temperaturen unter 0° ein Gas. Wird nämlich der auf angegebene Art entwickelte Dampf der Fluorwasserstoffsäure durch ein mittelst Caoutchouc mit dem Hals der Retorte in Verbindung gesetztes Platinrohr, welches mit wasserfreier Phosphorsäure gefüllt ist, oder durch andere passend gestaltete und mit derselben Substanz angefüllte Platinapparate, und von da in eine durch eine Kältemischung bis — 12° abgekühlte Vorlage geleitet, so wird nach Louyet durchaus nichts Flüssiges condensirt, aber aus dem Apparat entweichen saure, an der Luft stark rauchende Dämpfe, und die Phosphorsäure erhitzt sich stark durch Aufnahme von Wasser. In die Vorlage gebrachtes Wasser absorbirt die Dämpfe und verwandelt sich in liquide Fluorwasserstoffsäure. Durch getrocknetes Salzsäuregas aus Flussspath ausgetriebene Fluorwasserstoffsäure bleibt ebenfalls gasförmig und lässt sich nicht zur Flüssigkeit condensiren. Ganz von Wasser befreit, ist die Fluorwasserstoffsäure hiernach selbst bei — 12° ein Gas, aber die geringe Menge Wasser, welches die englische Schwefelsäure aufser dem Hydratwasser gewöhnlich enthält, ist hinreichend, dieses Gas zu absorbiren und die Säure flüssig zu machen. Die gasförmige Säure greift nur feuchtes Glas stark an, auf trockenes wirkt sie dagegen wenig oder gar nicht, so dass sie vielleicht in einer trockenen Glasglocke über Quecksilber aufgefangen werden kann. Die liquide Säure löst nach Louyet Silber, Gold und Platin nicht auf und besitzt nicht einmal die Eigenschaft, Gold- und Platinoxyd aufzulösen; ist aber zugleich ein anderes Fluormetall, z. B. Fluorquecksilber, zugegen, so löst sie Silber und Platin auf, weil dann Doppelfluoride entstehen.

Da die Fluorwasserstoffsäure im concentrirten Zustande wegen ihrer Flüchtigkeit schwierig aufzubewahren ist, und für ihre Anwendungen, z. B. zur Analyse der Silicate, eine mit mehr Wasser vermischte Säure vollkommen genügt, so wird sie meistens im verdünnten Zustande dargestellt, indem man den Dampf der Säure in Wasser leitet. Zur Entwickelung derselben kann man sich einer bleiernen Flasche bedienen, in welcher Flussspathpulver mit einem grofsen Ueberschuss, z. B. seinem dreifachen Gewichte, concentrirter Schwefelsäure vermischt wird, so dass nach der Operation ein Gemenge von Gyps und Schwefelsäure als Rückstand bleibt, welches leichter als die feste Gypsmasse wieder aus der Flasche entfernt werden kann. In die Mündung der Flasche wird ein bleierner Pfropf eingesetzt, und die Fuge mit Vitriolöl oder geschmolzenem Caoutchouc verschlossen. In dem Pfropf ist mit seinem einen Ende ein zweischenkliges Bleirohr befestigt, dessen anderes Ende in das zur Absorption der Säure bestimmte Wasser geführt wird, so dass es nur wenig in dasselbe eintaucht. Das Wasser befindet sich in einem Blei-

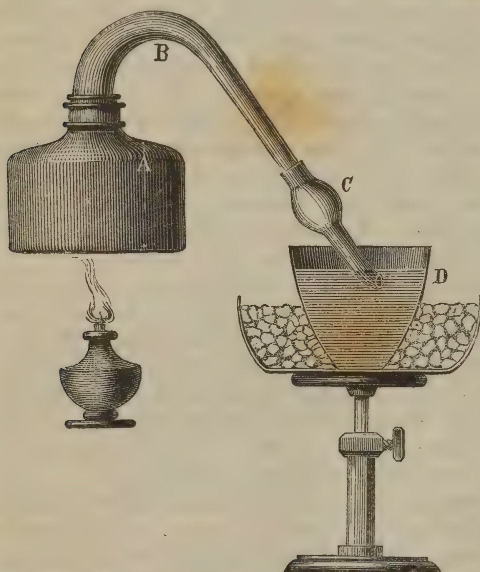
---

[1]) Compt. rend., XXIII. u. XXIV.

oder Platingefäſse, welches von auſsen durch Schnee oder Wasser kalt erhalten wird. Die Entwickelungsflasche wird dann im Sandbade gelinde erwärmt und die Säuredämpfe so lange in das Wasser geleitet, bis die Flüssigkeit schwach zu rauchen beginnt, worauf sie zu allen Anwendungen hinreichend concentrirt ist.

Bei Ausführung dieser Operation ereignet es sich leicht, dass die Entwickelung schwächer wird und dann ein Theil des vorgeschlagenen Wassers in die Bleiflasche zurücksteigt, welches dann häufig ein mechanisches Ueberspritzen von Gyps und Schwefelsäure zur Folge hat. Um dieses zu vermeiden, ist es vielleicht am besten, das Bleirohr mit einer schrägen, gegen die horizontale Ebene geneigten Mündung zu versehen und dieselbe so aufzustellen, dass sie durch das Wasser nicht ganz abgeschlossen wird, sondern noch ein kleiner Theil derselben frei bleibt, durch welchen nöthigenfalls die äuſsere Luft in den Apparat dringen kann. Bei dieser Disposition findet die Absorption der Säuredämpfe noch in genügendem Maaſse Statt. Das Gefäſs, in welchem die Absorption stattfindet, muss übrigens in jedem Falle von Zeit zu Zeit etwas niedriger gestellt werden, weil das Volumen der Flüssigkeit sich allmälig vergröſsert und dadurch das Niveau derselben weiter hinaufrückt. Berzelius wendet, um diese Uebelstände zu umgehen und die Säure auch ganz frei von einem Bleigehalt zu erhalten, einen Apparat aus Platin, Fig. 9, an, welcher übrigens in ähnlicher Art auch aus Blei hergestellt werden könnte. Er besteht aus drei einzelnen Theilen *A, B* und *C*. Das Entwickelungsgefäſs *A* hat eine solche Gröſse, dass es 3 bis 4 Unzen Wasser enthalten kann. Es ist mit einer etwas conisch ausgeschliffenen Mündung versehen, in welche das weitere Ende des gebogenen Platinrohres *B* luftdicht passt. Das andere Ende dieses Rohres ist ebenfalls luftdicht in den Hals eines kugelförmigen Vorstoſses *C* eingeschliffen, welcher sich nach unten in eine etwa zolllange Röhre fortsetzt, deren Ende etwas gebogen ist und in einer schrägen, in einer verticalen Ebene stehenden Mündung endigt. Letztere taucht in das zur Absorption bestimmte, in dem Platintiegel *D* enthaltene Wasser, so dass sie durch dasselbe gerade abgesperrt ist. Lässt nun bei Anwendung dieses Apparates die Entwickelung, die im Uebrigen auf angegebene Art geschieht, etwas nach, so wird zwar ein Theil der Flüssigkeit in die Kugel *C* gedrückt, hier aber ist sie genöthigt, sich auszubreiten, während zugleich ein Theil der Mündung

Fig. 9.



frei wird, durch welchen dann Luft in den Apparat dringt, die bei darauf folgender lebhafterer Erwärmung die aufgesogene Flüssigkeit wieder hinausdrückt. Damit dieser Erfolg vollständig eintrete, muss nicht nur die Kugel eine gewisse Gröſse haben, sondern das Niveau der Flüssigkeit auch nicht zu hoch stehen, weshalb der Tiegel *D* mit Hülfe eines Gestells von Zeit zu Zeit niedriger gestellt wird. Nach beendeter Entwickelung wird das Gefäſs *A* gereinigt, und dient dann zur Aufbewahrung der Säure, indem man das Rohr *B* aufsetzt, und das engere Ende desselben mit einem Korke verschlieſst. Um das Gefäſs leicht und vollständig reinigen zu können, muss es mit hinreichend weiter Mündung versehen seyn, und seine Seitenwand mit dem Boden und der oberen Wölbung eine abgerundete, nicht scharfe Kante bilden, so dass man alle Theile der inneren Wandfläche mit dem Finger erreichen und reinigen kann. Eine verdünnte Säure, die nicht ganz kieselfrei zu seyn braucht, kann auch in einer auf der Innenseite mit Wachs überzogenen Glasflasche aufbewahrt werden.

Sehr oft ist der Flussspath, welchen man zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure anwendet, nicht rein, sondern enthält andere Mineralien innig beigemengt. Manchmal enthält er Bleiglanz eingesprengt, und liefert dann eine Säure, die milchig ist durch ausgeschiedenen Schwefel, welcher sich jedoch bald zu Boden setzt. Am häufigsten enthält er Einmengungen von Quarz oder einem Silicat, in welchem Falle er mit Schwefelsäure Fluorkiesel entwickelt, was dann eine Verunreinigung der daraus destillirten Säure mit Kieselfluorwasserstoffsäure zur Folge hat, die jedoch für ihre Anwendung zur Analyse der Silicate ohne Nachtheil ist. Einen solchen Flussspath erkennt man daran, dass er mit Schwefelsäure schon ohne Erwärmen ein rauchendes Gas entwickelt, welches Fluorkieselgas ist, während reiner Flussspath mit der Schwefelsäure eine zähe, halb durchscheinende Masse bildet, aus welcher erst in der Wärme Fluorwasserstoffsäure ausgetrieben wird. Einen Gehalt der destillirten Säure an Kieselfluorwasserstoffsäure erkennt man daran, dass sie, mit einem kieselfreien Kalisalz vermischt und auf einem Platinschälchen damit eingetrocknet, eine Masse zurücklässt, die sich in Wasser nicht klar wieder auflöst, sondern Fluorkieselkalium ungelöst zurücklässt. Man kann sie davon befreien, indem man sie mit Fluorkalium vermischt, so lange dadurch noch Kieselfluorkalium als gallertähnlicher Niederschlag ausgeschieden wird, und sie dann nach dem Absetzen des Niederschlages nochmals destillirt (Berzelius). *Schn.*

Flüsse s. Glasflüsse.

Fluss nennt der metallurgische Probirer hauptsächlich einige aus einem Gemenge von Salpeter und Weinstein bereitete Reductionsmittel. Der schwarze Fluss wird auf die Art erhalten, dass 2 bis 3 Gewichtstheile Weinstein mit 1 Gewthle. Salpeter innig gemengt werden, worauf man das Gemenge, gewöhnlich in einem geräumigen Schmelztiegel oder irdenen Topfe, mittelst eines glühenden Eisens anzündet. Das Product der Verbrennung ist ein mit Kohle gemengtes kohlensaures Kali. Wird der schwarze Fluss mit Metalloxyden wie Kupferoxyd, Eisenoxyd, Bleioxyd u. s. w., oder mit deren gesäuerten Verbindungen zusammengeschmolzen, so bewirkt die in ihm vorhandene Kohle die Reduction, während das kohlensaure Kali zur Aufnahme verunreinigen-

der Stoffe, wie Schwefel, Kieselerde u. s. w. dient. Die durch Zusammenschmelzung dieser Stoffe mit dem kohlensauren Kali gebildeten Verbindungen geben dann zugleich eine dickflüssige Schlacke ab, in welcher sich die geschmolzenen Kügelchen des reducirten Metalles leicht vereinigen können. Der weifse Fluss ist nichts Anderes, als ein reines kohlensaures Kali, welches man durch Verpuffung von gleichen Theilen Weinstein und Salpeter bereitet. Die Quantität des Salpeters ist hierbei hinreichend, um alle Kohle der Weinsteinsäure in Kohlensäure zu verwandeln. Dieser Fluss kann, wegen der Abwesenheit der Kohle, natürlich nicht zur Reduction von Oxyden, sondern besonders nur zur Reduction von Schwefelmetallen gebraucht werden. Rohen Fluss nennt der Probirer ein noch nicht verpufftes Gemenge aus Weinstein mit Salpeter. Der sogenannte schnelle Fluss wird wohl kaum in der Probirkunst, sondern meist nur zu chemischen Belustigungen angewendet. Er besteht aus einem Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 1 Thle. Schwefel und 1 Thle. feinen Sägespänen. Kleine Metallstücke, wie Münzen u. s. w., können dadurch, dass man sie in dieses schiefspulverartige Gemenge legt und letzteres anzündet, im Augenblicke geschmolzen werden. Das geschmolzene Metall wird aber hierbei stets mehr oder weniger schwefelhaltig. *Th. S.*

Flussmittel haben alle den Zweck, einem Schmelzgemenge eine gewisse Leichtflüssigkeit zu ertheilen, aufserdem aber auch zuweilen eine gröfsere Reinheit des Schmelz-Educts zu bewirken. Sowohl der Probirer bedient sich ihrer bei seinen im Kleinen ausgeführten Schmelzoperationen, wie der Hüttenmann bei den im Grofsen vorgenommenen metallurgischen Arbeiten. Man kann die Flussmittel in 3 Hauptklassen theilen, nämlich 1) in solche, die auf das Schmelzgemenge nicht wesentlich chemisch einwirken, sondern nur Leichtflüssigkeit und Verdünnung verursachen. Hierzu gehören besonders Flussspath, Kochsalz, Borax, verschiedene Schlackensorten und Glas. 2) solche, welche, aufserdem dass sie ein Schmelzgemenge leichtflüssiger machen, auch zugleich reduciren. Eine solche Eigenschaft besitzt hauptsächlich nur der schwarze Fluss (s. Fluss). 3) endlich in diejenigen, deren Wirkung, aufser der leichtflüssig machenden, auch noch in einer absorbirenden, entweder von Basen oder Säuren, besteht. Zur ersteren Art dieser Flussmittel sind hauptsächlich Kieselerde und Borsäure, zur anderen dagegen Pottasche, Soda und Kalk zu rechnen. *Th. S.*

Flusssäure s. Fluorwasserstoffsäure.

Flussspath (*Fluate de chaux — Fluor spar*) ist natürlich vorkommendes, neutrales Fluorcalcium, CaF, und besteht demnach aus 52,27 Calcium und 47,73 Fluor, mit welcher berechneten Zusammensetzung die Analysen von H. Davy und Berzelius sehr wohl übereinstimmen. Zuweilen enthält derselbe auch geringe Mengen von phosphorsaurem Kalk und Chlorcalcium. Berzelius fand in einem Flussspath von Derbyshire 0,5 Proc. des ersteren, und Kersten hat in einigen sächsischen Flussspäthen Spuren von Chlor nachgewiesen. Der Flussspath krystallisirt tesseral, vorzugsweise in Würfeln. Seine Neigung, in letzterer Krystallform aufzutreten, ist so grofs, dass man nicht selten Octaëder dieses Minerals findet, welche aus einer treppenartigen

Zusammenhäufung kleiner Würfel bestehen. An einigen Krystallen lässt sich auch sehr schön die periodenweise Ausbildung der Krystallgestalt beobachten, indem man z. B. durchsichtige Flussspathwürfel findet, welche verschiedene durch Farbennüançen hervortretende, andersgestaltete Krystallformen umschliefsen. Zuweilen lassen sich auf diese Weise 3 bis 4 Perioden des Wachsthums unterscheiden. Die Spaltbarkeit des Flussspathes ist octaëdrisch, höchst vollkommen. Spec. Gew.: 3,1 — 3,2. Er findet sich zuweilen gänzlich farblos und wasserhell, meist aber gefärbt, zum Theil sehr rein und lebhaft, wie: gelb, grün, blau und roth, in den verschiedensten Nüançen. Besitzt mehr oder weniger lebhaften Glasglanz. — Die verschiedenen Färbungen des Flussspathes rühren meistentheils nicht von mineralischen Pigmenten her, denn bei Rothglühhitze verschwinden sie fast alle. Dass organische Stoffe diese Färbungen bedingen, lässt sich hieraus durchaus nicht mit Gewissheit folgern; es scheint vielmehr, dass dieselben einen tiefer liegenden, mit der Phosphorescenz des Flussspaths zusammenhängenden Grund haben. Fast in allen Flussspäthen lässt sich nämlich, wenn dieselben (besonders in Pulvergestalt) allmälig bis zu einer das Rothglühen nicht erreichenden Temperatur erhitzt werden, die unter dem Namen Phosphorescenz bekannte Lichtentwickelung beobachten. Man kann diese Erscheinung an demselben Flussspathe zu wiederholten Malen hervorrufen, sobald nicht eine gewisse Temperaturgrenze überschritten wird. Geschieht dies aber, so verschwindet sowohl die Eigenschaft der Phosphorescenz, wie auch zugleich die Farbe des Flussspathes, wodurch also der Vermuthung Raum gegeben wird, dass beide im Zusammenhange stehen. Einige Flussspathe entwickeln schon Licht, sobald sie nur von der Wärme der Hand durchdrungen werden, andere, wenn man sie bis zum Kochpunkte des Wassers erwärmt. Das entwickelte Licht hat verschiedene Stärke und Farbe. Es giebt Flussspathe, welche, durch allmälig steigende Erwärmung, in dieser Lichtentwickelung eine Reihe von Nüançen durchlaufen. Dass die Phosphorescenz der Flussspathe keinen ähnlichen Grund hat wie die Feuererscheinung bei den pyrognomischen Körpern (s. d.), ergiebt sich daraus, dass keine Aenderung des specifischen Gewichtes dabei stattfindet. — Der Flussspath ist ein sehr häufig vorkommendes Mineral, welches besonders als Begleiter mehrerer in Gängen auftretenden Erze, wie Silber-, Kupfer-, Zinn-, Blei- und Kobalt-Erze, angetroffen wird. Zuweilen findet er sich auch als unwesentlicher Gemengtheil einiger Gebirgsarten, wie besonders einiger Granite und Porphyre. Besonders sieht man ihn in diesen Gesteinen an den Stellen auftreten, wo dieselben an eine andere Gebirgsart grenzen. Der Flussspath wird daher, gleich dem Schwefelkiese, Granate u. s. w., von den Geognosten zu den sogenannten Contactproducten gerechnet. Mitunter bildet der Flussspath auch selbstständige Gänge, unter anderen in der Freiberger und Harzer Gegend. In der letzteren kommt, bei Stollberg, ein sehr mächtiger Gang von derbem Flussspathe vor (sogenannter dichter Fluss oder Flussstein), aus welchem die Mansfelder Kupferhütten schon seit vielen Jahren ihren Bedarf an Flussspath, als Schmelz-Zuschlag, geliefert erhalten. — Unter Flusserde versteht man einen erdigen, wahrscheinlich durch Verwitterung veränderten Flussspath. —

Die Hauptanwendung des Flussspathes besteht darin, dass man ihn als Flussmittel bei verschiedenen metallurgischen Processen benutzt. Ferner dient er als Material zur Bereitung der Flusssäure. In England werden

einige der am schönsten gefärbten Flussspathe zu Vasen, Schmucksachen und dergl. verschliffen. — Man hat versucht, in Gefäfsen, welche aus durchsichtigem Flussspathe angefertigt wurden, das Fluor zu isoliren.

Th. S.

Föhrenharz s. Pinusharz.

Formal (Formomethylal) von Gregory entdeckt, von Kane, Dumas und Malaguti genauer studirt. Formel: $C_8H_{10}O_6$.

Diese Verbindung entsteht aus dem Holzgeist, wenn man 2 Thle. desselben in einer geräumigen Retorte mit 2 Thln. Braunstein mengt und mit einem Gemisch von 3 Thln. Schwefelsäure und ebenso viel Wasser gelinde erwärmt, bis die Masse aufzuschäumen beginnt. Erst gegen Ende der anfangs etwas stürmischen Destillation darf man bis 100° im Wasserbade erhitzen. Durch Rectification des Destillats, welches aufser Formal noch unveränderten Holzgeist und Aldehyd (?) enthält, bekommt man, indem man das bei 60° C. Uebergehende besonders auffängt, ein fast reines Product, dem nur noch kleine Antheile Aldehyd beigemengt seyn sollen.

Das Formal bildet eine klare, leicht bewegliche, in Wasser ziemlich lösliche Flüssigkeit von angenehm gewürzhaftem Geruch, welche bei circa 40° siedet. Das specifische Gewicht seines Dampfes ist 2,515 (Dumas).

Nach Dumas ist das Formal ein dem Acetal analoger Körper, welches aus 1 At. Ameisensäure und 3 At. Methyloxyd zusammengesetzt ist: $3(C_2H_3O).(H^\frown C_2, O_3)$. Diese Ansicht stützt sich auf sein Verhalten gegen Kalilauge, durch welche es in Ameisensäure und Holzgeist verwandelt werden soll. Malaguti hat indessen gezeigt, dass aufserdem noch eine beträchtliche Menge Methylal entsteht, welches sich auf der Flüssigkeit abscheidet, wenn man eine Auflösung des Formals mit geschmolzenem Kali versetzt. Er hält deshalb es für wahrscheinlich, dass das Formal ein blofses Gemenge von ameisensaurem Methyloxyd mit Methylal ist, um so mehr noch, als er gefunden hat, dass bei der Destillation im Anfange ein kohlenstoffärmeres, zuletzt ein viel kohlenstoffreicheres Product übergeht (s. Methylal). *H. K.*

Formanilid von Gerhardt[1]) entdeckt. Formel: $C_{14}H_7NO_2$. Es bildet sich neben dem Oxanilid, s. d., wenn oxalsaures Anilin = $C_{12}H_7N,HO.C_2O_3$ langsam auf 160° bis 180° C. erhitzt wird. Schon etwas über 100° C. fängt das Salz an zu schmelzen und bald darauf zu sieden, wobei Wasser, Kohlensäure und Anilin entweichen. Wenn die Temperatur circa 170° erreicht hat, so bildet der Rückstand eine ruhig fliefsende, geschmolzene Masse von mehr oder weniger röthlichem Ansehen, welche beim Erkalten zu einem butterartigen Magma erstarrt, worin sich alsbald grofse Krystalle bilden. Aus diesem Rückstande, einem Gemenge von Oxanilid und Formanilid, zieht Alkohol letzteres aus, während ersteres in krystallinischen Schuppen zurückbleibt. Die alkoholische Lösung wird erst für sich, dann mit Wasser gekocht, wobei sich die färbenden Materien als unlösliche feste Stoffe absondern. Bei freiwilliger Verdunstung der filtrirten klaren Lösung schiefst das Formanilid in rechtwinkligen, abgeplatteten Prismen meist von bedeutender Länge

---

[1]) Compt. rend. T. XX. S. 1035.

an. Wenn man jene Lösung, anstatt sie freiwillig verdunsten zu lassen, durch Erwärmung verdampft, so scheidet sich das Formanilid in Gestalt farbloser, ölartiger Tropfen auf dem Boden des Gefäſses aus, welche ihren liquiden Zustand auch in sehr niederer Temperatur lange unverändert beibehalten.

Das Formanilid bildet im reinen Zustande rechtwinklige, prismatische Krystalle, welche mit dem Harnstoff die gröſste Aehnlichkeit haben. Sie schmelzen bei circa 46⁰, und die geschmolzene Masse lässt sich mehrere Grade unter den Schmelzpunkt abkühlen, ohne wieder zu erstarren; aber die leiseste Berührung mit einem Glasstabe ist dann hinreichend, um sie durch ihre ganze Masse zu solidificiren. In Wasser schmilzt es noch leichter und bleibt dann mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Es ist im Wasser, besonders in heiſsem, ziemlich, im Alkohol leicht löslich. Die wässerige Lösung besitzt einen schwach bitteren Geschmack und reagirt völlig neutral.

Verdünnte Säuren und Alkalien verändern das Formanilid in der Kälte nicht, oder wenigstens erst nach sehr langer Zeit in unbedeutendem Grade. Beim Kochen dagegen zerfällt es sowohl durch verdünnte Schwefelsäure, wie durch Kalilauge in Ameisensäure und Anilin.

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, erleidet es eine weitergehende Zersetzung, und verwandelt sich damit unter Entwickelung von Kohlenoxydgas ohne Schwärzung in eine gepaarte Schwefelsäure, welche auf gleiche Weise auch aus dem Oxanilid erhalten wird. Gerhardt, der sie entdeckte, hat sie Sulfanilinsäure genannt (s. d.). Ihre Salze sind nach der Formel $MO.(C_{12}H_7NSO_3)SO_3$ zusammengesetzt.

Seiner Bildungsweise und seinem Verhalten nach reihet sich das Formanilid den sogenannten Amiden, dem Oxamid, Benzamid etc. an; wie in jenen 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Amid vertreten ist, so nimmt hier eine bis jetzt hypothetische Verbindung, das Anilid, die Stelle des Amids ein, welche zum Anilin in derselben Beziehung steht, wie sich das Amid zum Ammoniak verhält. Giebt man dem Anilid: $(C_{12}H_4)^\frown NH_2$, d. i. Amid, welches den Kohlenwasserstoff: $C_{12}H_4$ in gepaarte Verbindung aufgenommen hat, das Zeichen And, so lässt sich die rationelle Zusammensetzung des Formanilids durch die Formel:

$H^\frown C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\ And\end{matrix}\right\}$ ausdrücken (vergl. Formyl), d. h. das Formanilid kann als Formylsäure angesehen werden, welche statt 1 Aeq. Sauerstoff 1 Aeq. Anilid enthält.

Die obige Bildungsweise desselben lässt sich aus den angeführten Zersetzungserscheinungen leicht erklären, denn 2 At. Oxanilid verwandeln sich mit 2 At. Wasser gerade auf in 2 At. Kohlensäure, 1 At. Anilin und 1 At. Formanilid. *H. K.*

Formation. Die Gebirgsarten, welche den uns bekannten Theil der Erdrinde zusammensetzen, erscheinen dem geognostischen Beobachter als das Product gewaltiger chemischer und mechanischer Naturprocesse, die nicht alle zugleich, sondern anscheinend in gewissen, durch Zeiten der Ruhe von einander geschiedenen Perioden in Thätigkeit waren. Das Product einer solchen Thätigkeits-Periode nennt der Geognost eine Formation. Wäre die Erdrinde nur durch den allmäligen, ruhigen Absatz verschiedener, theils im Wasser gelöster, theils darin aufgeschwemmter Stoffe entstanden, so würde sie aus einer Menge mehr oder weniger

chemisch verschiedener, an den Grenzen in einander übergehender Schalen zusammengesetzt erscheinen. So zeigt sich uns dieselbe aber nicht, oder doch nur an verhältnissmäfsig wenigen Orten. In den meisten Fällen erblicken wir scharf geschiedene Grenzen zwischen den Gebirgsarten, und es lässt sich zugleich deutlich erkennen, dass, aufser dem Princip des Schaffens, zu seiner Zeit auch das der Zerstörung die Oberhand gehabt habe. Formationen, welche offenbar einst auf grofsem, vielleicht die ganze Erde umfassendem Areale gebildet wurden, sind von zerstörenden Kräften zerrissen, zerstückt, theilweise vernichtet worden. Auf diese Weise findet man isolirte Glieder derselben Formation oft durch zwischenliegende, zu anderen Formationen gehörende Gebirgsmassen weit von einander getrennt, und mitunter ist es eine sehr schwierige Aufgabe für den Geognosten, solche zusammengehörige Theile eines früheren Ganzen herauszufinden. Die leitenden Fingerzeige bei dergleichen Formations-Bestimmungen sind hauptsächlich: chemische Beschaffenheit, Lagerungsverhältnisse und Versteinerungen, wenn letztere in den fraglichen Gebilden angetroffen werden. Durch solche Kriterien ist es möglich gewesen, dem relativen Bildungsalter nach, eine Reihenfolge von geognostischen Formationen in der Erdrinde nachzuweisen, ohne dass es aber bisher geglückt wäre, weder ihr absolutes Alter, noch die Dauer der Ruhe-Periode, welche zwischen der Bildung je zweier, aufeinander folgender verfloss, zu ermitteln. Die älteste, uns bekannte Formation ist die des Gneuses, oder, richtiger gesagt, die des sogenannten Urgebirges, weil sich die einzelnen, dazu gehörigen Gesteinsarten, wie Granit, Glimmerschiefer, Hornblendeschiefer u. s. w., zwar oryktognostisch, aber durchaus nicht geognostisch vom Gneuse trennen lassen, sondern mit demselben ein genetisch verbundenes Ganzes darstellen. In dieser Formation waren krystallinische Silicatgebilde und Kieselerde die Hauptproducte eines rein chemischen Naturprocesses. In den folgenden Perioden verändert sich dieser Process nach und nach zu einem mehr mechanischen, Sandsteine, Breccien und lose Schuttmassen bildenden; da, wo derselbe noch chemisch wirkte, brachte er meist nur Carbonate, besonders kohlensauren Kalk, in Gestalt von Niederschlägen hervor. Die beiden extremen Endglieder der ganzen uns bekannten Formationsreihe sind also charakterisirt, das älteste durch: chemisch wirkende Kraft, Silicatgebilde, das jüngste durch: mechanisch wirkende Kraft, Schuttmassen. Den allmäligen Uebergang aus dem einen dieser Extreme in das andere bewirkte die Natur, wenigstens zum Theil, wahrscheinlich durch successive Abnahme eines, während der Bildungszeit der ältesten Formation herrschenden, hohen Hitzgrades und entsprechenden Atmosphärendruckes. *Th. S.*

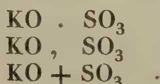
Formeln, chemische. Zur Bezeichnung der Atomgewichte der chemischen Elemente sind von Berzelius Symbole eingeführt, durch deren Zusammenstellung die chemischen Formeln gebildet werden. Als Symbole dienen die Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen der Elemente; in dem Falle, wo zwei oder mehrere derselben gleichlautend sind, wird zur Unterscheidung noch ein zweiter bezeichnender Buchstabe hinzugefügt.

Die daraus construirten Formeln drücken nicht blofs die atomistische Zusammensetzung chemischer Verbindungen aus, sie veranschaulichen auch die Art und Weise, wie die näheren und entfernteren Bestandtheile darin mit einander verbunden gedacht werden. Die

Zusammensetzung des schwefelsauren Kalis könnte, da es aus 1 At. Kalium (K), 4 At. Sauerstoff (O_4) und 1 At. Schwefel (S) besteht, durch die Formel KO_4S repräsentirt werden; allein diese Formel drückt nichts mehr als das unmittelbare Ergebniss der Analyse aus, ohne dass sich darin weiter eine Ansicht über seine rationelle Zusammensetzung ausspricht; sie heifst daher eine empirische Formel zum Unterschiede von der rationellen Formel $KO.SO_3$, welche anzeigt, dass in dem Salze Schwefelsäure und Kali enthalten sind oder wenigstens als solche mit einander verbunden angenommen werden.

Um die Zahl der Atome auszudrücken, welche in einer Verbindung von jedem ihrer Bestandtheile enthalten sind, ist man nach Berzelius' Vorgange übereingekommen, den Symbolen die betreffenden Zahlen an der rechten Seite oben oder unten anzuhängen. Dieselbe bezieht sich nur auf das eine Zeichen, ohne zugleich ein anderes vorhergehendes oder nachfolgendes Glied zu multipliciren. Die gleichbedeutenden Formeln SO_3 und SO^3 repräsentiren eine Verbindung von 1 At. Schwefel mit 3 At. Sauerstoff; jede einer Gruppe von Symbolen auf der linken Seite vorangesetzte Zahl hingegen multiplicirt alles Nachfolgende bis zum nächsten Punkt, Komma oder Pluszeichen. In Klammern eingeschlossene Symbole und Formeln werden sämmtlich sowohl durch die der Klammer vorstehende, wie durch die angehängte Zahl multiplicirt.

Es ist ferner Gebrauch, in den Formeln der Verbindungen von elektropositiven mit elektronegativen Körpern erstere voranzusetzen. Besteht die Verbindung nur aus zwei Elementen, so werden die beiden Symbole, wie in der Formel KO, ohne weiteres Verbindungszeichen blofs neben einander gestellt. In den Formeln der zusammengesetzteren Stoffe dagegen, der Salze z. B., pflegt man die Zeichen der näheren Bestandtheile, die der Basis von denen der Säuren, durch ein Komma, Punkt oder Pluszeichen von einander zu unterscheiden. Gleichbedeutend sind:



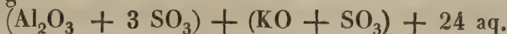
$$KO\ .\ SO_3$$
$$KO\ ,\ SO_3$$
$$KO + SO_3\ .$$

Der Gebrauch des + Zeichens in diesem Falle ist weniger allgemein, man verwendet es lieber, um in zusammengesetzteren Verbindungen, z. B. Doppelsalzen, oder Salzen mit Hydratwasser die Formeln der näheren Bestandtheile mit einander zu verbinden, wie die Formel des Alauns zeigt:



$$Al_2O_3 . 3\,SO_3 + KO . SO_3 + 24\ aq.$$

Wollte man aber statt der Punkte gleichfalls ein + Zeichen anwenden, so würde es nöthig seyn, um Missverständnissen zu begegnen, die einzelnen zusammengehörenden Gruppen in Klammern einzuschliefsen, wie folgt:



$$(Al_2O_3 + 3\,SO_3) + (KO + SO_3) + 24\ aq.$$

Ein Element, welches sich als Radical zu zwei Atomen mit dem negativen Elemente vereinigt, erhält statt des mit der nebengesetzten Zahl 2 versehenen Zeichens einen durchstrichenen Buchstaben als Symbol, z. B. $\overline{Al} = Al_2$, eine Abkürzung, welche vorzugsweise von Berzelius angewandt wird und besonders zur Bezeichnung derjenigen Elemente sehr zweckmäfsig ist, welche, wie der Wasserstoff, Chlor etc. nur zu Doppelatomen-Verbindungen eingehen. Eine andere Vereinfachung der Formeln, welche von Berzelius eingeführt, jedoch weni-

ger allgemein in Gebrauch gekommen ist, besteht darin, die Zahl der Sauerstoffatome durch Punkte auszudrücken, welche man über das positive Element setzt, z. B. statt der Formel KO den Ausdruck $\dot{K}$, statt SO_3 das Zeichen $\dddot{S}$ zu gebrauchen. In ähnlicher Weise soll man den Schwefel, Selen und Tellur, wo sie als negative Elemente auftreten, das Atom des ersteren durch einen verticalen, das des zweiten durch einen horizontalen Strich und das des letzteren durch ein Kreuz bezeichnen, so dass $\acute{K}$ gleichbedeutend ist mit KS, $\bar{K}$ mit KSe und $\overset{+}{K}$ mit KTe.

Bei einer solchen Bezeichnungsweise bezieht sich die dem positiven Elemente auf der rechten Seite angehängte Zahl zugleich immer auch auf die darüberstehenden Punkte etc.

Die Formel $\dddot{S}_2$ drückt zwei Atome Schwefelsäure aus und ist gleichbedeutend mit 2 SO_3. Aus diesem Grunde lässt sich diese sonst so einfache und kurze Schreibweise nicht auf solche Verbindungen ausdehnen, welche, wie die Trithionsäure, 3 Atome des positiven Elements enthält. Aufserdem muss auch für die Bezeichnung der meisten sauerstoffhaltigen organischen Stoffe darauf Verzicbt geleistet werden, da es in vielen Fällen ungewiss bleibt, ob der Sauerstoff als negatives Element darin enthalten und als solches mit einem Radical verbunden ist.

Grofse Unsicherheit herrscht gegenwärtig hinsichtlich der Bezeichnung des Wasserstoffs, Stickstoffs und der Haloïde, deren Aequivalente zwei Atomen derselben entsprechen. Während einige Chemiker, wie es noch vor wenigen Jahren allgemein geschah, die Zeichen: H, Cl ff für die Atome von Wasserstoff, Chlor etc. gebrauchen, bedienen sich Andere derselben, um deren Aequivalente auszudrücken, noch Andere wenden die durchstrichenen Symbole: H̶, C̶l, N̶ etc. an, wodurch am sichersten jeder Zweifel über ihre Bedeutung beseitigt wird. Leider ist die Verwirrung in der chemischen Zeichensprache durch einige französische Chemiker auf eine unverantwortliche Weise noch dadurch vergröfsert, dass sie, auf vagen Hypothesen fufsend und um ein eingebildetes Gesetz aufrecht zu erhalten, die einen das Atomgewicht des Kohlenstoffs halbiren, andere das des Sauerstoffs = 200 setzen.

Gleich den einfachen Elementen haben auch die zusammengesetzten Radicale der organischen Chemie bestimmte Symbole erhalten, Cyan Cy, Aethyl Ae, Kakodyl Kd etc. Auch ein grofser Theil der organischen Säuren und Salzbasen wird, wie jene, durch die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen symbolisch dargestellt; ein darüber gesetzter horizontaler Strich zeigt an, dass die Verbindung eine Säure, ein Kreuz, dass sie basischer Natur ist, $\bar{M}$ bedeutet Aepfelsäure, $\overline{Se}$ Fettsäure, $\bar{A}$ Essigsäure, ferner $\overset{+}{Ch}$ Chinin, $\overset{+}{Mo}$ Morphium u. s. f.

Um bei wasserhaltigen Verbindungen durch die Formel anzuzeigen, ob das Wasser als basisches und Hydratwasser oder als Krystallwasser darin enthalten sey, pflegt man letzteres schlechthin durch aq. (mit beigefügter Ziffer) zu bezeichnen, für ersteres aber die chemische Formel des Wassers selbst auszuschreiben. So giebt der Ausdruck: H̶O . SO_3 + aq. die Zusammensetzung der krystallisirten wasserhaltigen Schwefelsäure, welche beim Erhitzen das eine Atom Krystallisationswasser fahren lässt, das andere basische Wasseratom dagegen nur

gegen stärkere Basen austauscht. Ferner entspricht die Formel: $KO . ĦO + 4$ aq. der Zusammensetzung von krystallisirtem Kalihydrat, welches auf 1 At. Kali 5 At. Wasser enthält, wovon beim Schmelzen 4 Atome fortgehen, während das fünfte Atom blofs durch Säuren ausgeschieden werden kann.

Die eigenthümliche Verbindungsweise, wo organische Radicale und deren Substitutionsproducte oder auch andere Verbindungen als Paarlinge auftreten, wird nach Otto's Vorschlage sehr zweckmäfsig durch das Zeichen $\frown$ angedeutet, durch welches man das Symbol des gepaarten Körpers mit dem des Paarlings verbindet. Die Formel der Benzoësäure, wenn wir sie als Oxydationsstufe des gepaarten Radicals, des Benzoyls $= (C_{12}Ħ_5)^\frown C_2$ betrachten, erhält dann folgende Gestalt: $(C_{12}Ħ_5)^\frown C_2, O_3$. In dem nämlichen Sinne lässt sich die Zusammensetzung des Formylchlorids durch den Ausdruck: $Ħ^\frown C_2, Ȼl_3$ wiedergeben, worin die Hypothese ausgesprochen liegt, dass das Formyl das Wasserstoffäquivalent als Paarling von 2 Aeq. Kohlenstoff enthält.

Die chemische Zeichensprache erlangt eine grofse Wichtigkeit dadurch, dass sie uns ein Mittel an die Hand giebt, durch wenige Symbole und allein durch die mannichfache Art und Weise der Gruppirung derselben mit grofser Schärfe und Präcision die verschiedenen Ansichten über die chemische Constitution eines Körpers und damit zugleich eine Summe von Gedanken auszudrücken, welche auf keine andere Weise in solcher Kürze wiedergegeben werden können. Die Zusammensetzung der Essigsäure z. B. lässt eine Menge von Vorstellungen über ihre rationelle Zusammensetzung zu, für welche eben so viele verschiedene Ausdrücke durch die Zeichensprache möglich sind, deren jeder dann eine besondere, ganz bestimmte, Bedeutung hat. Unter anderen entsprechen ihr die Formeln: $C + HO$; $ĦO . C_4Ħ_3, O_3$ und $ĦO . (C_2Ħ_3)^\frown C_2, O_3$. Während die erste derselben, welche die Essigsäure als ein Kohlenhydrat darstellt, kaum etwas mehr als eine empirische Formel ist, da diese Ansicht jeder Begründung durch die Erfahrung entbehrt, so liegen im zweiten Ausdrucke eine Menge von Vorstellungen ausgesprochen, welche alle dem bekannten Verhalten der Säure entnommen sind. Ein Blick auf diese Formel lehrt, dass ein Atom der Säure 4 Aeq. von jedem ihrer Bestandtheile enthält, dass darin 1 At. Wasser als basisches durch Basen vertretbares Wasser vorhanden ist, dass ferner die Sättigungscapacität der wasserfreien Säure $1/3$ ihres Sauerstoffgehalts beträgt, und dass ihr Sauerstoff, wie in einer unorganischen Säure, als negatives Element, mit einem zusammengesetzten Radical, dem Acetyl: $C_4Ħ_3$ verbunden ist, welches in dieser Verbindung die Rolle eines einfachen unorganischen Radicals übernimmt. Die letzte Formel veranschaulicht noch eine dritte Betrachtungsweise. Sie stellt das Acetyl als ein gepaartes Radical dar, worin Methyl als Paarling von 2 At. Kohlenstoff enthalten ist. Darin liegt zugleich die Möglichkeit ausgesprochen, dass in dem Paarlinge Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor, Brom etc. vor sich gehen, ohne dass dadurch der das Radical constituirende Complex von Atomen aufgelöst wird, und ferner dass das Methyl von C_2 auch auf andere Elemente übertragen werden kann, eine Metamorphose, wie sie z. B. bei der Umwandlung des essigsauren Ammoniaks in Cyanmethyl und bei der Bildung von Kakodyl (s. d.) stattfindet. Andere Ansichten, welche sich vielleicht später noch über die rationelle Zusammensetzung der Essigsäure geltend machen,

werden sich ohne Zweifel eben so gut wie jene, jede durch einen besonderen symbolischen Ausdruck versinnlichen lassen. *H. K.*

Formeln, mineralogische. Man kann hierunter alle diejenigen Formeln verstehen, deren sich der Mineralog in seiner Physiographie der Mineralien bedient. Solchenfalls zerfallen diese Formeln in mineralogisch-krystallographische und mineralogisch-chemische. Die nähere Betrachtung der ersteren fällt außerhalb der Grenzen dieses Wörterbuchs, und wir haben es daher nur mit den letzteren zu thun, welche man kurzweg mineralogische Formeln oder Mineralformeln zu nennen pflegt. — In der Physiographie der verschiedenen Mineralspecies bildet die chemische Zusammensetzung eine der wichtigsten Kategorien; durch genaue Ermittelung derselben wird die wesentliche Lücke ausgefüllt, welche selbst die vollständigste Beschreibung der physischen und morphologischen Eigenschaften eines Minerals in seiner genauen Kenntniss zurücklässt. Die procentische Zusammensetzung ist jedoch in dieser Hinsicht nicht ausreichend; es wird hierzu auch erfordert, dass wir die Ordnung kennen, in welcher die verschiedenen elektropositiven und elektronegativen Bestandtheile eines Minerals, nach den Gesetzen der chemischen Verwandtschafts- und Atomlehre, mit einander zu Gruppen verbunden sind. Diese Ordnung wird begreiflicher Weise in vielen Fällen die nämliche seyn, wie in den künstlich hervorgebrachten chemischen Verbindungen, in anderen Fällen aber wenigstens nicht die Grenzen der Analogie überschreiten. Wir haben jedes Mineral hinsichtlich seiner Zusammensetzung als eine in der Natur vorkommende chemische Verbindung zu betrachten, und die mineralogische Formel, welche uns ein getreues Bild seines chemischen Baues geben soll, wird folglich in ihrer wesentlichen Construction nicht von der chemischen Formel abweichen. Alle Anforderungen, welche man an diese macht, müssen auch für jene gelten. Möglichst getreue Darstellung der chemischen Zusammensetzung, Kürze und Uebersichtlichkeit sind auch für die mineralogischen Formeln erforderliche Eigenschaften.

Die mineralogischen Formeln sind von Berzelius eingeführt worden, und zwar wurden zwei Arten derselben von ihm aufgestellt. Die ältere derselben, deren sich Berzelius zum Theil noch jetzt (in seinem Jahresberichte) bedient und welche sich hauptsächlich auf Verbindungen oxydirter Körper — vorzugsweise sogar nur auf Silicate — bezieht, ist von der Einrichtung, dass die Coefficienten der Atom-Symbole nicht die quantitativen Verhältnisse der Atome selbst, sondern die ihrer Sauerstoffgehalte darstellen. In diesen Formeln bedeutet S Kieselerde, A Thonerde, F Eisenoxyd, f Eisenoxydul, Mn Manganoxyd, mn Manganoxydul, M Talkerde, C Kalkerde, K Kali, N Natron, L Lithion, Aq Wasser, R isomorphe Basen von der Zusammensetzung R_2O_3, r isomorphe Basen von der Zusammensetzung RO, u. s. w. Es bezeichnet z. B. die Formel



$$2KS^3 + 3AS^2$$

ein Silicat von Kali und Thonerde, in welchem 1) der Sauerstoff der Kieselerde im ersten Gliede ($2KS^3$) dreimal so groſs ist, als der des Kalis, 2) der Sauerstoff der Kieselerde, im zweiten Gliede ($3AS^2$) zweimal so groſs, als der der Thonerde, und 3) der gesammte Sauerstoff des ersten Gliedes sich zu dem des zweiten Gliedes verhält wie 2 (1 + 3) : 3 (1 + 2), also wie $2 \times 4 : 3 \times 3 = 8 : 9$. — Die andere Art der Ber-

zelius'schen Mineralformeln ist identisch mit dessen chemischen Formeln. Der eben angeführte Ausdruck würde, um ihn zu einer Formel der letzteren Art umzuformen, folgendermafsen zu verändern seyn:

$$2\,KS^3 + 3\,AS^2$$
$$= 2\,\dot{Ka}^3\dddot{Si}^3 + 3\,\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}^2$$
$$= 6\,\dot{Ka}\dddot{Si} + 3\,\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}^2$$
$$= 2\,\dot{Ka}\dddot{Si} + \dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}^2$$

welches nach der Liebig'schen Schreibart gleich ist:



$$2\,(KaO\,.\,SiO_3) + \bar{Al}_2O_3\,.\,2\,SiO_3.$$

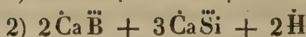
In Betreff der möglichst getreuen Darstellung der chemischen Zusammensetzung eines Minerals mögen hier noch einige Bemerkungen Platz finden. Wie bereits zuvor angedeutet, lässt sich von den mineralogischen Formeln, wie von den chemischen, fordern, dass sie die Zusammensetzung der betreffenden chemischen Verbindung in zwiefacher Hinsicht richtig ausdrücken, nämlich 1) in Bezug auf die quantitativen und qualitativen Verhältnisse der Bestandtheile, und 2) in Bezug auf die atomistische Gruppirung derselben. Die erste dieser Anforderungen ist natürlich die unerlässlichste; die Uebereinstimmung zwischen der durch die Analyse gefundenen und der nach der Formel berechneten Zusammensetzung muss eine möglichst scharfe seyn. Die zweite jener Anforderungen ist oft schwierig zu erfüllen, denn es bieten sich nicht selten mehrere Möglichkeiten der Gruppirung dar, ohne dass es sich mit Sicherheit ausmachen lässt, welche davon die richtige sey. Untersucht man, ob die bis jetzt am allgemeinsten gebräuchlichen Mineralformeln diesen beiden Anforderungen genügen, so findet man eine nicht unbedeutende Anzahl darunter, bei denen dies keineswegs der Fall ist. In solchen Fällen ist es klar, dass, wenn überhaupt zuverlässige analytische Resultate zum Grunde liegen, die chemische Gruppirung der Bestandtheile auf unrichtige Weise aufgefasst seyn muss. Einige erläuternde Beispiele werden dies darthun.

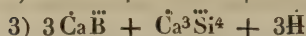
Die Zusammensetzung des Datoliths kennen wir durch Stromeyer's, du Menil's und Rammelsberg's nahe mit einander übereinstimmende Analysen sehr genau. Diese Chemiker fanden nämlich bei der Zerlegung des Datoliths von Andreasberg und Arendal folgende Verhältnisse seiner Bestandtheile.

	D. von Andreasberg,			D. von Arendal,	
	nach Strom.	n. Ram.	n. du Men.	n. Ram.	n. Ram.
Kieselerde	37,36	38,48	38,51	37,65	37,52
Kalkerde	35,67	35,64	35,59	35,41	35,40
Borsäure	21,26	20,31	21,34	21,24	21,38
Wasser	5,71	5,57	4,60	5,70	5,70
	100,00	100,00	100,04	100,00	100,00

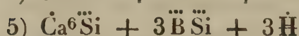
In Folge dieser Resultate haben nun verschiedene Forscher folgende mineralogische Formeln für dieses Mineral aufgestellt:


1) $\dot{Ca}\,\dddot{B}^2 + \dot{Ca}\,\dddot{Si}^2 + \dot{H}$


2) $2\dot{Ca}\,\dddot{B} + 3\dot{Ca}\,\dddot{Si} + 2\dot{H}$


3) $3\dot{Ca}\,\dddot{B} + \dot{Ca}^3\dddot{Si}^4 + 3\dot{H}$


4) $2\dot{Ca}^3\dddot{Si} + \dddot{B}^3\dddot{Si}^2 + 3\dot{H}$


5) $\dot{Ca}^6\dddot{Si} + 3\dddot{B}\,\dddot{Si} + 3\dot{H}$

Die erste dieser Formeln scheint auf einem Irrthume zu beruhen, denn sie entfernt sich allzuweit von der analytisch gefundenen Zusammensetzung; bei der Formel 2. ist dies weniger der Fall, aber dennoch in einem Grade, wie derselbe hier, wo so genaue Analysen eines vollkommen rein zu erhaltenden krystallisirten Minerals vorliegen, nicht gestattet werden darf. Nach diesen Formeln sollte nämlich die Zusammensetzung seyn:

	nach F. 1.	nach F. 2.
Kieselerde	40,49	37,57
Kalkerde	24,97	38,62
Borsäure	30,59	18,93
Wasser	3,95	4,88
	100,00	100,00

Die Formeln 3., 4. und 5. entsprechen alle derselben Zusammensetzung, indem sie nur verschiedene Gruppirungsarten gleicher Atom-Verhältnisse darstellen. Zufolge dieser Formeln sollte der Datolith bestehen aus:

		Atom-Verhältniss:
Kieselerde	37,36	4
Kalkerde	35,67	6
Borsäure	21,26	3
Wasser	5,71	3
	100,00	

was so aufserordentlich genau mit den analytischen Ergebnissen übereinstimmt, dass es auch nicht dem mindesten Zweifel unterliegen kann, dass der Datolith aus 4 At. Kieselerde, 3 At. Borsäure, 6 At. Kalkerde und 3 At. Wasser besteht. Welche von den 3 betreffenden Formeln stellt aber diese Atome in ihrer richtigen Gruppirung dar? Die Formel 3. enthält im zweiten Gliede ein ganz ungewöhnliches und unwahrscheinliches Silicat; die Formeln 4. und 5. aber wollen die Borsäure zwingen, die Rolle einer Base zu übernehmen. Letztere Annahme, welche schon an und für sich ganz der Analogie entbehrt, wird durch die Gegenwart einer beträchtlichen Menge einer so starken Base wie Kalkerde noch in höherem Grade unstatthaft. Es ergiebt sich also, dass keine der hier aufgestellten fünf Formeln die chemische Constitution des Datoliths richtig aufgefasst haben kann. Hierdurch werden wir zu einer neuen Atom-Gruppirung aufgefordert, bei welcher wir auch dem Oxyde des Wasserstoffs, dem Wasser, sein Recht als Base zuerkennen wollen (s. Wasser, basisches), auf welches dasselbe gewiss ungleich gröfsere Ansprüche hat, als die Borsäure! Thun wir dies, so lässt sich das angeführte Atom-Verhältniss gruppiren zu

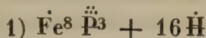

$$3(\dot{Ca}\,\dddot{Si} + \dot{Ca}\,\dddot{B}) + (\dot{H})\,\dddot{Si}$$

und wir erhalten hierdurch einen Ausdruck, welcher allen Anforderungen entspricht (3 At. $\dot{\mathrm{H}}$ = ($\dot{\mathrm{H}}$) = 1 At. basisches Wasser).

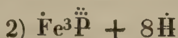
Der krystallisirte Vivianit von St. Agnes in Cornwall besteht nach Stromeyer's Analyse aus:

Phosphorsäure	31,1825
Eisenoxydul	41,2266
Wasser	27,4843
	99,8934

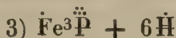
Aus diesem Resultate hat man folgende Formeln für dieses Mineral abgeleitet:



$$1)\ \dot{\mathrm{Fe}}^8\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}^3 + 16\dot{\mathrm{H}}$$



$$2)\ \dot{\mathrm{Fe}}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + 8\dot{\mathrm{H}}$$

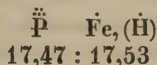


$$3)\ \dot{\mathrm{Fe}}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + 6\dot{\mathrm{H}}$$

Die beiden letzten Formeln erfordern folgende Zusammensetzungen:

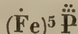
	nach F. 2.	nach F. 3.
Phosphorsäure	28,69	30,93
Eisenoxydul	42,38	45,68
Wasser	28,93	23,39
	100,00	100,00

Die sich aus Formel 1. ergebende Zusammensetzung weicht nicht sehr von der der Formel 3. entsprechenden ab. Dass wir hier mit Formeln zu thun haben, welche theils unwahrscheinliche atomistische Verhältnisse darbieten, theils — und dies ganz besonders — nicht die erforderliche Uebereinstimmung mit der Analyse zeigen, bedarf kaum der Erinnerung[1]). Nichts desto weniger können wir die von einem so überaus genauen Analytiker wie Stromeyer angestellte Analyse nicht für unrichtig halten. Schlagen wir daher hier denselben Ausweg ein wie zuvor und betrachten auch das in diesem Minerale enthaltene Wasser als basisches, indem wir 3 $\dot{\mathrm{H}}$ isomorph mit 1 $\dot{\mathrm{Fe}}$ setzen (s. Isomorphie, polymere), so ergiebt sich hieraus das Verhältniss des Sauerstoffs der Säure zu dem der Base wie



$$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} \quad \dot{\mathrm{Fe}}, (\dot{\mathrm{H}})$$
$$17{,}47 : 17{,}53$$

welches also mit gröfster Schärfe zu der einfachen Formel führt:



$$(\dot{\mathrm{Fe}})^5\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$$

in welcher Base und Säure gleichviel Sauerstoff enthalten und welche den gedachten Anforderungen in jeder Hinsicht Genüge leistet.

Für die an mehreren Orten vorkommende wasserhaltige basisch-schwefelsaure Thonerde hat man die Formel

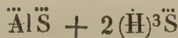


$$\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Al}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{S}}^3 + 18\dot{\mathrm{H}}$$

---

[1]) Rammelsberg glaubt zufolge seiner Untersuchungen annehmen zu dürfen, dass der Vivianit nicht blofs Eisenoxydul, sondern auch Eisenoxyd enthält. Dies ist bis zu einem gewissen Grade richtig. Der ursprünglich farblose — und solchenfalls nur Eisenoxydul enthaltende — Vivianit wird bekanntlich an der Luft allmälig blau, indem sich ein Theil seines Oxyduls in Oxyd umwandelt. Der hierdurch hervorgebrachte Oxydgehalt gehört aber natürlicher Weise nicht dem Vivianit als solchem, sondern einer Metamorphose desselben an.

aufgestellt, welche zu einer procentalen Zusammensetzung führt, die mit den analytischen Resultaten hinreichend harmonirt. Ist es aber wohl wahrscheinlich, dass 3 Atome Schwefelsäure gänzlich an 1 Atom einer so schwachen Base wie Thonerde gebunden seyen, und dass das Wasser, welches doch so grofse Verwandtschaft zur Schwefelsäure zeigt, hierbei leer ausgehe? Jene 18 At. Wasser entsprechen 6 At. basischem Wasser = 6 (Ḣ). Betrachtet man die Zusammensetzung des Minerals aus diesem Gesichtspunkte, so lässt sich jener Ausdruck verändern zu



wonach die wasserhaltige basisch-schwefelsaure Thonerde zu betrachten ist, als bestehend aus 1 Atom drittel-schwefelsaurer Thonerde und 2 Atomen drittel-schwefelsaurem Wasser.

Für eine andere wasserhaltige basisch-schwefelsaure Thonerde hat man die mineralogische Formel



entworfen, welche wir, auf ganz analogem Wege wie zuvor, umformen können zu



Als specielle Belege für die Unwahrscheinlichkeit mancher älterer Mineralformeln mögen die hier aufgestellten genügen; einige andere Belege sollen nur in Kürze angedeutet werden. Den gedachten Anforderungen an eine mineralogische Formel genügen unter anderen noch folgende nicht. 1) Die Formeln für viele (wasserhaltige) Glimmer und glimmerartige Mineralien. Theils setzen dieselben den Wassergehalt aufser Betracht, theils nehmen sie ihn anders an, als er gefunden wurde, theils enthalten sie höchst unwahrscheinliche Atom-Proportionen, so dass solche Formeln in der That schlechter sind als gar keine. 2) Die Formel für den Serpentin. Sie setzt 13 Proc. Wasser voraus, trotz dem, dass zahlreiche Analysen dieses Minerals einen zwischen ungefähr 11 und 21 Proc. schwankenden Wassergehalt ergeben haben. 3) Die Formeln mehrerer dem Serpentin verwandten Mineralien. 4) Die Formel des Schillerspaths; ganz unwahrscheinliche Verhältnisse. 5) Die Formel des Gehlenits; lässt einen zwischen 1 und 5,55 Proc. schwankenden Wassergehalt ganz aufser Acht. 6) Die Formeln für viele (wasser- und thonerdehaltige) augitische und amphibolitische Mineralien; lassen theils beträchtliche Wasser- oder Thonerde-Mengen unberücksichtigt, oder genügen in anderer Art nicht den Anforderungen. 7) Die Formel für den krystallisirten Talk; entspricht diesen Anforderungen in keiner Art, indem sie sowohl eine unwahrscheinliche Atom-Gruppirung darbietet, als auch einen bedeutenden Wassergehalt übersieht. 8) Die Formeln für eine sehr grofse Anzahl amorpher Mineralien, wie die Specksteine, Halloysite, Bole, Tuesite u. s. w.

Ein Mehreres über diesen Gegenstand wird in den Artikeln: Wasser, basisches, und Isomorphie, polymere, gegeben werden. *Th. S.*

Formen. Unter Formen oder Förmerei versteht man die rein mechanische Kunst, mit plastischen oder auch mit festen Substanzen einen Raum von vorgeschriebenen Umrissen zu begrenzen, der später durch Eingiefsen eines geschmolzenen und bald darauf erstarrenden Metalls — zuweilen auch anderer, sich ähnlich verhaltender Massen — ausgefüllt

wird, und auf diese Weise zur Entstehung eines festen metallischen Körpers (Gussstückes) Veranlassung giebt. Die besonders bei der Eisengiefserei als Formmaterial angewandten plastischen Substanzen bestehen fast durchgängig in einem mehr oder weniger angefeuchteten Gemenge aus Sand und Thon, in verschiedenen Verhältnissen beider Stoffe. Je nachdem entweder das Formmaterial fast nur aus Sand besteht, oder dasselbe eine beträchtliche Menge Thon enthält, oder endlich der letztere der vorherrschende Bestandtheil ist, nennt man die plastische Substanz: entweder Formsand, Masse oder Lehm. Nach dieser Verschiedenheit des Formmaterials zerfällt auch die Kunst des Formens in 3 Hauptclassen, nämlich in 1) Sand-, 2) Massen- und 3) Lehm-Förmerei. Zu jeder Art der Förmerei gehören Modelle oder Schablonen, vermittelst derer man in der plastischen Masse jene hohlen Räume darstellt, die zur Aufnahme des flüssigen Metalls dienen. Diese Modelle werden entweder aus Holz oder Metall angefertigt, und müssen nach allen Richtungen um ein Gewisses gröfser seyn, als das verlangte Gussstück werden soll, weil jedes Metall im geschmolzenen Zustande einen gröfseren Raum einnimmt, als nach dem Erstarren. Der Coefficient, welcher ausdrückt, um wieviel ein Metall in seinen linearen Dimensionen abnimmt, heifst das Schwindemaafs. Für Eisen beträgt dasselbe $\frac{1}{98}$—$\frac{1}{95}$, im Durchschnitt etwa $\frac{1}{96}$, für Messing $\frac{1}{65}$—$\frac{1}{60}$, für Glockenmetall etwa $\frac{1}{63}$, für Kanonenmetall $\frac{1}{139}$—$\frac{1}{130}$, für Zink $\frac{1}{62}$, für Blei $\frac{1}{92}$ und für Zinn $\frac{1}{147}$.

Die Sand-Förmerei ist zweierlei Art, nämlich entweder Heerd- oder Kasten-Förmerei. Bei der ersteren Art wird der Formsand auf dem Hüttenboden ausgebreitet und das Modell darin abgedrückt. Den auf diese Weise zu giefsenden Gegenständen werden ihre Contouren natürlich nur auf der untern Fläche und an den vier Randseiten durch die Form vorgeschrieben, wogegen die obere Fläche nur durch das sich in's Niveau stellende, flüssige Metall bedingt wird. Es giebt jedoch auch eine Art von Heerd-Förmerei, die sogenannte verdeckte, bei welcher man die Form auch von oben, meist durch berufste Eisenplatten, begrenzt. Der Kastenförmerei bedient man sich beim Formen von Gegenständen, die keine plattenförmige Gestalt besitzen, sich also nicht für die Heerd-F. eignen. Die sogenannten Kästen, welche entweder von Holz oder Metall seyn können, sind an zwei Seiten offen, also eigentlich nur stehende Rahmen, die zuweilen wieder senkrecht getheilt sind. Je complicirter die Gestalt des zu giefsenden Körpers ist, desto mehr solcher Rahmen müssen beim Formen über einander gesetzt werden. Zuletzt befindet sich das Modell, von festgestampftem Formsand umgeben, in der Mitte aller dieser Rahmen, die nun, ebenso successiv wie sie zusammengesetzt wurden, wieder auseinandergenommen werden müssen, um das Modell herauszuheben und den leeren (Giefs-) Raum zu bilden. Bei diesem Auseinandernehmen muss natürlich der zu jedem Rahmen gehörige Formsand in diesem haften bleiben und sich leicht von dem Formsande des angrenzenden Rahmens trennen. Man bewirkt dies dadurch, dass man vor dem jedesmaligen Aufsetzen eines neuen Rahmens die geebnete obere Schicht des zuletzt eingestampften Formsandes mit trockenem Sandpulver bestaubt, wodurch an dieser Stelle ein geringerer Zusammenhang der Theile hervorgebracht wird, welcher das Loslösen zweier an einander grenzenden Formsandschichten begünstigt.

Die Massen-Förmerei wird da angewandt, wo eine gröfsere Festigkeit des Formmaterials erfordert wird, als der Formsand besitzt.

Die Manipulation des Formens ist ganz wie die bei der Sand-Förmerei. Zuletzt werden die Formen getrocknet und erhalten hierdurch einen gröfseren Grad von Festigkeit. Die Formkästen müssen stets aus Eisen bestehen.

Die Lehm-Förmerei wird hauptsächlich in Ausführung gebracht, wenn man die Anschaffung eines Modells ersparen will, was bei Anfertigung gröfserer Gussstücke, besonders wenn dieselben Unica sind, natürlich von Vortheil ist. Vorzugsweise hohle Cylinder, Schalen und Glocken werden auf diese Weise gegossen. Man mauert zuerst den sogenannten Kern von Mauersteinen auf, und überstreicht diesen mit einem Gemenge von Lehm und Pferdemist; auch Kuhhaare oder kleingehacktes Stroh werden statt des letzteren angewandt. Vermittelst einer Schablone erhält dieser Ueberzug eine Gestalt, wie es die innere Seite des Gussstückes erfordert. Der geglättete Lehmüberzug wird nun geascht, d. h. mit einem wässerigen Brei von Holzasche überstrichen. Darauf wird die sogenannte Metallstärke auf den fertigen Kern getragen. Man wickelt nämlich Strohseile um denselben, ebnet Alles mit Lehm aus und ascht dann abermals. Ueber der Metallstärke bringt man nun den Mantel an, nämlich ein Skelett von eisernen Stangen und Ringen, deren Zwischenräume ebenfalls mit Lehm von der vorgedachten Art ausgefüllt werden. Dieser Mantel wird, sobald er vollendet ist, wieder abgehoben, was leicht geschehen kann, da die dünne Schicht Aschenbrei, welche ihn von der Metallstärke trennt, leicht nachgiebt. Alsdann wird die Metallstärke, durch Abwickeln der Strohseile und Loslösen des daranhängenden Lehmes, hinweggenommen. Auch hier wird dies wieder durch die zweite, zwischen der Metallstärke und dem Kerne befindlichen Aschenschicht erleichtert. Sowohl Mantel als Kern werden nun scharf getrocknet und dann gebrannt. Setzt man alsdann den gebrannten Mantel über den gebrannten Kern, so bleibt zwischen beiden ein Raum, welcher den Contouren des zu giefsenden Stückes entspricht. — Will man sich zur Form eines Gussstückes einer festen Substanz bedienen, so eignen sich hierzu besonders Eisen, Messing und verschiedene Steinarten, wie Granit, Serpentin, Marmor u. s. w. Letzteren wendet man jedoch nur bei sehr leichtflüssigen Metallen als Formmaterial an. *Th. S.*

Formobenzoësäure s. **Mandelsäure**.

Formomethylal s. **Formal**.

Formosal (Kane) syn. **Lignon** (Gmelin) s. **Holzessig**.

Formyl, hypothetisches Radical der Ameisensäure, des Chloroforms etc. Formel: C_2H. Zeichen Fo. Atomgewicht: 162,5. Hypothetisches specifisches Gewicht seines Dampfes = 0,89928.

Das Formyl ist isomer mit dem von Edmund Davy entdeckten Kohlenwasserstoff, welcher durch Einwirkung auf die bei der Kaliumbereitung übergehende schwarze kohlige Masse entsteht (s. Kohlenwasserstoff). Beide besitzen ein gleiches specifisches Gewicht; es ist jedoch unbekannt, ob letzteres sich mit den elektronegativen Elementen direct vereinigt, und Formylverbindungen erzeugt. Die wichtigsten der bis jetzt bekannten Verbindungen des Formyls sind:

Formylsäure	HO . $(C_2H)O_3$	= Ameisensäure.
Formylchlorid	$(C_2H)Cl_3$	
Formylbromid.	$(C_2H)Br_3$	
Formyljodid	$(C_2H)I_3$	
Formylsulfid	$(C_2H)S_3$	
Formylbichlorojodid	$(C_2H)\left\{\begin{matrix}Cl_2\\I\end{matrix}\right\}$	
Formylbibromojodid	$(C_2H)\left\{\begin{matrix}Br_2\\I\end{matrix}\right\}$	
Formyloxybichlorid	$(C_2H)\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right\}$	

Nach einer anderen Betrachtungsweise, welche sich auf die grofse Analogie der Formylverhindungen mit der Acetylreihe (s. Acetyl, Supplement) stützt, ist das Formyl gleich dem Acetyl ein gepaartes Radikal, worin 1 Aeq. Wasserstoff den Paarling von 2 Aeq. Kohlenstoff ausmacht. Wir drücken demgemäfs die Zusammensetzung des Radikals und seiner Verbindungen durch folgende Formeln aus:

Formyl	$H^\frown C_2$
Formylsäure	HO . $H^\frown C_2, O_3$
Formylchlorid	$H^\frown C_2, Cl_3$
Formylbromid	$H^\frown C_2, Br_3$
Formyljodid	$H^\frown C_2, I_3$
Formylsulfid	$H^\frown C_2, S_3$
Formylbichlorojodid	$H^\frown C_2, \left\{\begin{matrix}Cl_2\\I\end{matrix}\right\}$
Formylbibromojodid	$H^\frown C_2, \left\{\begin{matrix}Br_2\\I\end{matrix}\right\}$
Formyloxybichlorid	$H^\frown C_2, \left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right\}$

H. K.

Formylbibromojodid — Bromjodoform. Von Serullas entdeckt. Formel; $H^\frown C_2, \left\{\begin{matrix}Br_2\\I\end{matrix}\right\}$. Nach Berzelius ist es eine Verbindung von 1 At. Formyljodid mit 2 At. Bromid: $C_2HI_3 + 2 (C_2HBr_3)$.

2 Thle. Brom werden mit 1 Thl. Jodoform vermischt und nach erfolgter Einwirkung mit verdünnter Kalilauge übergossen, welche das überschüssige Brom auflöst und das gebildete Bromjod zersetzt. Das zu Boden sinkende Oel wird darauf durch Schütteln mit Schwefelsäure und Wasser und nachherige Rectification gereinigt. Es bildet im reinen Zustande ein bei 0° C. krystallinisch erstarrendes, in Wasser untersinkendes flüchtiges Oel, welches in Wasser unauflöslich ist, aber längere Zeit damit in Berührung sich unter Ausscheidung weifser Flocken zersetzt und gelbroth färbt. Es besitzt einen süfsen stechenden Geschmack und starken ätherartigen Geruch. Mit wässeriger Kalilauge giebt es Bromkalium und ein nicht untersuchtes Gas (Soubeiran).

H. K.

Formylbichlorojodid — Chlorojodoform. — $H^\frown C_2, \left\{\begin{matrix}Cl_2\\ I\end{matrix}\right\}$, nach Berzelius $C_2HI_3 + 2\,(C_2HCl_3)$, entsteht durch Destillation von Jodoform mit Phosphorsuperchlorid oder mit Quecksilberchlorid. Die übergehende dunkelrothe Flüssigkeit wird wie die vorhergehende gereinigt. Es ist im reinen Zustande ein klares, meist gelblich gefärbtes ölartiges, in Wasser unlösliches Liquidum von 1,96 specif. Gewicht. Es besitzt einen dem Chloroform ähnlichen Geruch und Geschmack und wird von wässeriger Kalilauge in Chlor- und Jodkalium und ameisensaures Kali zersetzt. *H. K.*

Formylbromid, — Bromoform; Formylsuperbromid (Berzelius), *Perbromure de Formyle*, — von Löwig entdeckt, von Dumas genauer studirt.

Formel: $H^\frown C_2, Br_3$.

Es entsteht durch Einwirkung von Brom oder unterbromigsaurem Kalk auf Alkohol und Holzgeist. Kalkmilch wird mit Brom gesättigt, darauf mit Alkohol vermischt, und nach 24stündiger Einwirkung aus einem geräumigen Gefäſse destillirt. Das Formylbromid geht dabei als ein schweres in der Vorlage zu Boden sinkendes Oel über, welches durch Schütteln mit Wasser und Schwefelsäure gereinigt, darauf rectificirt und über Chlorcalcium getrocknet wird. Man erhält es auf gleiche Weise, wenn man in eine Lösung von 1 Thl. Kalihydrat in 1 Thl. Holzgeist unter beständiger Abkühlung so lange Brom einträgt, bis die Flüssigkeit anfängt sich zu färben, und darauf destillirt. Bromal mit Kalilauge destillirt, zersetzt sich in ameisensaures Kali und Bromoform. Nach Cahours [1]) wird es gleichfalls durch Behandlung von wässeriger Citronensäure und Apfelsäure mit Brom gewonnen.

Das Formylchlorid ist ein klares schweres Oel von 2,10 specif. Gewicht, es besitzt einen dem Chloroform sehr ähnlichen süſsen angenehmen Geruch und Geschmack, ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und den ätherischen Oelen leicht löslich, und weniger flüchtig als das Chloroform. Es löst Jod in groſser Menge auf, und färbt sich damit purpurroth. In der Flamme einer Spirituslampe verbrennt es schwierig mit ruſsender Flamme. Durch eine glühende Glasröhre getrieben, zerfällt es in Brom und Kohle. Beim anhaltenden Kochen mit Kalilauge, besonders mit einer alkoholischen Lösung desselben wird es in Bromkalium und ameisensaures Kali zerlegt. *H. K.*

Formylchlorid I. — Mit diesem Namen bezeichnet Berzelius das ölartige flüchtige Liquidum, welches bei der Destillation einer alkoholischen Lösung der von ihm Acetylsuperchlorid (s. d. Supplement) genannten Verbindung mit Kali übergeht. S. Oel des ölbildenden Gases unter Kohlenwasserstoffe. Eine Verbindung von gleicher atomistischer Zusammensetzung ist von Laurent durch Einwirkung von Chlor auf essigsaures Methyloxyd hervorgebracht. Ob sie der Formylreihe wirklich angehören, ist sehr zweifelhaft. *H. K.*

Formylchlorid II. — Chloroform; Formylsuperchlorid (Berz.), Chloräther id (Mitscherlich), *Perchlorure de*

---

[1]) Comptes rendus. T. XXI. p. 814.

Formyle, Ether hydrochlorique de methylène bichloruré (Regnault). — Gleichzeitig von Soubeiran und J. L. entdeckt, später von Dumas untersucht.

Formel: $H^\frown C_2, Cl_3$.

Zusammensetzung:

2 Aeq.	Kohlenstoff	. . . 150,0	. . .	19,0
1 »	Wasserstoff	. . . 12,5	. . .	0,8
3 »	Chlor	. . . 1330,0	. . .	89,2
		1492,5	. . .	100,0

Es wird auf ähnliche Weise wie die Bromverbindung aus Alkohol und Holzgeist gewonnen. Nach J. L. ist das zweckmäſsigste Verfahren folgendes[1]: 1 Thl. Kalkhydrat wird in 2 Thln. Wasser zertheilt, darauf Chlor hineingeleitet, bis Alles gelöst ist, und nachher Kalkmilch hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Sie wird darauf nach Zusatz von 1 Thl. Weingeist der Destillation unterworfen. Das überdestillirende Oel lässt sich wie das Bromoform durch Schütteln mit Schwefelsäure und Wasser reinigen und über Chlorcalcium trocknen. Die reine Verbindung darf Schwefelsäure nicht mehr färben.

Das Formylchlorid entsteht gleichfalls durch Einwirkung von Chlorkalk auf Holzgeist und Aceton, ferner durch Behandlung des Chlorals und der Chloressigsäure mit Kalilauge, wobei ersteres in Chloroform und Ameisensäure, letztere in Chloroform und Kohlensäure zerfällt. Eine andere sehr ergiebige Darstellungsmethode soll nach Bonnet[2]) darin bestehen, dass man gleiche Theile trockenen essigsauren Kalk und Chlorkalk destillirt, das Destillat mit Wasser vermischt, und das zu Boden sinkende schwere Oel auf die angegebene Weise behandelt.

Nach Böttcher soll man die gröſste Ausbeute erhalten, wenn gleiche Theile krystallisirtes essigsaures Natron und Chlorkalk innig gemengt in einer Retorte mit gut abgekühlter Vorlage über starkem Kohlenfeuer destillirt werden, bis kein Tropfen Flüssigkeit mehr übergeht. Das Destillat enthält nur wenig Chloroform, aber eine groſse Menge Aceton, welches sich beim Vermischen mit Wasser auf der Oberfläche desselben abscheidet, während jenes zu Boden sinkt. Das Aceton wird abgehoben und darauf in einer Glasretorte von Neuem mit so viel Chlorkalk gemengt, dass daraus eine dicke breiartige Masse entsteht, wobei sich das Gemisch nicht unbedeutend erhitzt. Der abermaligen Destillation unterworfen erhält man jetzt nebst unzersetztem Aceton eine reichliche Menge Chloroform, welche durch Schütteln mit Wasser geschieden werden. Dieselbe Operation wird mit der oben aufschwimmenden Flüssigkeit noch ein- oder zweimal wiederholt, bis sich zuletzt kein Chloroform mehr bildet. Böttcher giebt an, auf diese Weise von 1 Pfund krystallisirtem essigsauren Natron 4 Unzen Chloroform erhalten zu haben, welches zu seiner Reinigung nur noch einer Destillation über gepulverten Aetzkalk bedarf.

Endlich tritt es unter den Zersetzungsproducten des Methylchlo-

---

[1]) Annalen der Chemie, Bd. LXV. S. 125.
[2]) Journ. f. pract. Chemie. Bd. X. S. 207.

ridgases auf, wenn man letzteres mit Chlor im Sonnenlichte zusammenbringt.

Das Formylchlorid ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, darin zu Boden sinkendes Liquidum von angenehmen süfslichen Geruch und Geschmack. Es hat ein specif. Gewicht von 1,480 bei 19⁰ C., siedet bei 61⁰ und brennt in der Weingeistflamme unter Bildung von Salzsäure-Dämpfen mit grüner rufsender Flamme. Das specif. Gewicht seines Gases ist = 4,192 (Dumas). Es lässt sich mit Alkohol und Aether vermischen, ist unlöslich in Schwefelsäure und sinkt darin zu Boden, aber längere Zeit damit in Berührung wird es zersetzt, unter Entwickelung von salzsauren Dämpfen (Dumas).

Das Chloroform besitzt gleich dem Aether im hohen Grade die merkwürdige Eigenschaft, in geringer Menge eingeathmet, für eine gewisse Zeitdauer Bewusstlosigkeit und Gefühllosigkeit hervorzubringen und wird deshalb bei chirurgischen Operationen als schmerztödtendes Mittel mit dem gröfsten Erfolg angewandt. Nach Simpson, welcher zuerst diese Beobachtung machte, bewirken 100 Tropfen davon, auf ein Taschentuch gegossen und vor den Mund eines kräftigen erwachsenen Menschen gebracht, so dass er mit der Luft die Dämpfe dieses flüchtigen Körpers einathmen muss, in $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute den tiefsten Schlaf und Gefühllosigkeit in dem Grade, dass die schmerzhaftesten Operationen an seinem Körper vorgenommen werden können, ohne dass er davon die geringste Empfindung hat, noch beim Erwachen sich dessen erinnert. Zahlreiche andere Beobachtungen an verschiedenen Orten haben diese Entdeckung zur Genüge constatirt.

Eine alkoholische Lösung des Formylchlorids wird von salpetersaurem Silberoxyd selbst bei wochenlanger Berührung nicht zersetzt; auch eine wässerige Kalilauge wirkt langsam darauf ein. Von Kalihydrat, in Alkohol gelöst, wird es beim Kochen in Chlorkalium und ameisensaures Kali zerlegt. Mit Chlorgas dem Sonnenlichte ausgesetzt verwandelt es sich in Kohlenperchlorid: CEl_2 und Salzsäure. Wenn man seine Dämpfe über mäfsig glühenden Aetzkalk leitet, so erhält man unter Abscheidung von Kohle, Chlorcalcium und kohlensauren Kalk. Durch ein mit Glasstückchen gefüllte glühende Glasröhre getrieben, zerfällt es in Salzsäure und Kohlensesquichlorid: C_2El_3, oder, wenn die Temperatur hoch genug ist, in dessen Zersetzungsproducte, nämlich in Chlor und die niederen Chlorkohlenstoffe: $C El$ und C_2El, wobei sich gleichzeitig mehr oder weniger Kohle ausscheidet. *H. K.*

Formylchloriddithionsäure (Berzelius) $HO . (C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ El_2 \end{matrix} \right) \frown S_2, O_5$ s. Bichlormethyldithionsäure unter Methyldithionsäuren.

Formylcyanid — Cyanoform — soll nach Bonnet [1]) durch Destillation von essigsaurem Kalk mit Berliner Blau oder Cyanquecksilber erhalten werden. Farblose flüchtige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, nach Blausäure und Tabacksdampf riechende Flüssigkeit; ist für sich an der Luft nicht entzündlich. Sie ist weder analysirt, noch überhaupt weiter untersucht. *H. K.*

---

[1]) Journ. f. pract. Chemie. Bd. X. S. 207.

Formyljodid — Jodoform, Formylsuperjodid (Berz.), Jodätherid (Mitscherlich), *Perjodure de Formule*, *Kohlenhydriod*. — Von Serullas entdeckt, wurde lange Zeit für Jodkohlenstoff gehalten, bis Dumas seine wahre Zusammensetzung erforschte.

Formel: $H^\frown C_2, I_3$.

Das Formyljodid entsteht aus dem Alkohol und Holzgeist durch Einwirkung von Jod bei Gegenwart von einem Alkali. Man fügt zu einer gesättigten Auflösung des Jods in Alkohol unter beständigem Schütteln so lange tropfenweise Kalilauge, bis die Flüssigkeit sich entfärbt hat. Auf Zusatz von Wasser fällt dann das Jodoform als gelbes Pulver nieder, welches in Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt wird. Hierbei bilden sich aufserdem Jodkalium und ameisensaures Kali, zuweilen auch Essigäther.

Nach Mohr[1]) löst man 5 Thle. kohlensaures Kali und 6 Thle. Jod in 12 Thln. Wasser auf und erwärmt das Gemenge so lange mit 6 Thln. Weingeist, bis sich die Flüssigkeit entfärbt. Beim Erkalten krystallisirt das Formyljodid fast vollständig heraus. Das kohlensaure Kali ist dem Aetzkali vorzuziehen, weil durch letzteres immer ein Theil des gebildeten Products in Jodkalium und Ameisensäure zersetzt wird. Auf gleiche Weise erhält man Jodoform aus Holzgeist (Lefort).

Da man nach dem einen wie nach dem anderen Verfahren im günstigsten Falle von 100 Thln. Jod (8 At.) nur 38 Thle. (1 At.) Jodoform erhalten kann, indem der übrige Theil des Jods Jodkalium bildet, so hat Filhol[2]) vorgeschlagen, dieses Salz nachher durch Chlor zu zersetzen, um so dessen Jodgehalt gleichfalls zur Bildung jenes Körpers zu verwenden. Er hat dabei folgendes Verfahren beobachtet, welches ihm gegen 50 Proc. Jodoform vom Gewicht des angewandten Jods lieferte: 2 Thle. krystallisirtes kohlensaures Natron werden in 10 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol gelöst, die Flüssigkeit bis auf 60° bis 80° C. erwärmt und darauf 1 Thl. Jod in kleinen Portionen nach und nach hinzugefügt. Nachdem man das Jodoform, welches sich gegen Ende der Operation abscheidet, durch Filtration getrennt hat, wird die abfiltrirte Flüssigkeit wieder auf die obige Temperatur gebracht, und mit einer der ersteren gleichen Menge kohlensauren Natrons und Alkohols versetzt. Leitet man darauf unter beständigem Schütteln einen raschen Strom Chlorgas hindurch, bis der gröfste Theil des Jodkaliums zerstört ist, d. h. bis die vom ausgeschiedenen Jod ertheilte Farbe der Flüssigkeit an Intensität nicht mehr zunimmt, so scheidet sich, nachdem sie wiederum farblos geworden und erkaltet ist, eine neue beträchtliche Quantität des Jodoforms aus.

Mach Millon[3]) geben noch viele andere Körper Jodoform, z. B. Zucker, Milchzucker, Gummi u. a. m., wenn man sie mit einer Auflösung von Jod und zweifach kohlensaurem Kali in Wasser behandelt, ferner die Auflösungen von Albumin, Fibrin, überhaupt die sogenannten Proteïnkörper in Kali nach Zusatz von Jod.

---

[1]) Annal. der Chemie. Bd. XIX. S. 12.
[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. T. VII. p. 267.
[3]) Journ. f. pract. Chem. Bd. XXXVII. S. 53.

Das Formyljodid ist ein citronengelbes, in Wasser fast unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Pulver von süfslichem aromatischen Geschmack und starkem, dem Safran ähnlichem Geruch. Aus Alkohol oder Aether krystallisirt, bildet es durchscheinende, leicht zerreibliche sechsseitige Blättchen. Specif. Gewicht = 2,00. Bei 115° fängt es an zu schmelzen, und verflüchtigt sich dabei zum Theil unverändert, zum Theil wird es zersetzt in Jod, Jodwasserstoff und Kohle, welche als glänzende Masse zurückbleibt. Auch mit kochendem Wasser verdampft es rasch und unverändert.

Das Jodoform wird von Chlor in Salzsäure, Chlorjod und eine weifse, in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche, nicht näher untersuchte Materie zerlegt, welche sich beim Erwärmen unter Ausscheidung von Kohle zersetzt. Bei Gegenwart von Wasser erzeugt sich statt dieser Chlorkohlenoxydgas (Serullas). Mit einer alkoholischen Kalilauge gekocht wird es in Jodkalium und ameisensaures Kali verwandelt. Eine wässerige Lösung wirkt ebenso, aber langsamer. Durch Einwirkung von Brom auf Formyljodid entsteht das Formylbibromojodid (s. d.). *H. K.*

Formyloxybichlorid — Oxychlorformyl (Löwig.), Formylacibichlorid (Berzelius). *Ether methylique bichloruré* (Regnault). Von Regnault[1]) entdeckt.

Formel: $H^{\frown}C_2, \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl_2 \end{matrix} \right\}$, nach Berzelius $FoO_3 + 2\,FoCl_3$.

Zusammensetzung (Regnault):

		berechnet	gefunden
2 Aeq. Kohlenstoff .	150,24 .	13,08 .	13,07
1 » Wasserstoff .	12,48 .	1,08 .	1,12
1 » Sauerstoff . .	100,00 .	77,14 .	76,92
2 » Chlor . . .	886,60 .	8,70 .	8,98
	1149,32	100,00	100,00

dem Volumen nach.	specif. Gew.
1 Vol. Kohlendampf . . .	0,7305
1 Vol. Wasserstoff . . .	0,0691
½ Vol. Sauerstoff	0,5520
2 Vol. Chlor	4,9000
1 Vol. Formyloxybichlorid	6,3524

Wenn Chlor und Methyloxydgas an einem hellen Orte, ohne dass sie vom directen Sonnenlichte getroffen werden, auf einander einwirken, so entsteht zunächst die Verbindung $C_2 {H_2 \atop Cl} O$ (*Ether methylique chloruré* (s. Methyloxyd, Zersetzungsproducte durch Chlor), welche sich unter Salzsäurebildung als ein flüchtiges ölartiges Liquidum abscheidet. Durch fortgesetzte Behandlung desselben im zerstreuten Lichte mit Chlor wird ein zweites Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten, und die obige Verbindung erzeugt.

Das Formyloxybichlorid mit Wasser gewaschen und über Queck-

[1]) Annales de Chimie et de Phys. T. LXXI. p. 396. Annalen der Chemie, Bd. XXXIV. S. 29.

silber destillirt, um es vom aufgelösten Chlorgas zu befreien, bildet ein ölartiges Liquidum von erstickendem Geruch, welches bei ungefähr 130⁰ C. siedet. Specif. Gewicht bei 20⁰ C. = 1,606. Seine Dampfdichte ist 6,367. Durch fortgesetzte Behandlung mit Chlor verwandelt es sich in C_2Cl_3O, *Ether methylique perchloruré* (Regnault). S. Methyloxyd, Zersetzungsproducte durch Chlor. Ob es, wie nicht zu bezweifeln, sich mit Kali in Ameisensäure und Salzsäure zerlegt, ist nicht angegeben. *H. K.*

Formyloxydschwefelsäure (Berzelius) s. Essigschwefelsäure Bd. II. S. 1043.

Formyloxydschwefelweinsäure (Aetheressigschwefelsäure (Melsens) s. Essigschwefelsaures Silberoxyd-Aethyloxyd B. II. S. 1045.

Formylsäuren. Von den Sauerstoffverbindungen des Formyls ist nur die Formylsäure (s. Ameisensäure, Bd. I. S. 296 und Supplement) bekannt. Eine sauerstoffärmere Säure (Formylige Säure?) soll nach Löwig[1]) durch Einwirkung von Natrium auf Ameisenäther gebildet werden; ihre Zusammensetzung ist jedoch nicht genau ermittelt.

Die Unterformylige Säure: $H^{\frown}C_2$, O scheint einen Bestandtheil des Methylals (s. d.) auszumachen. Sie hat daraus bis jetzt nicht abgeschieden werden können. *H. K.*

Formylsulfid — Sulfoform. — Von Bouchardat beschrieben. Formel: $H^{\frown}C_2$, S_3. Beim Erhitzen von Jodoform mit der dreifachen Menge Zinnober geht es mit Jodquecksilber gemengt über. Gelbliches, in Alkohol und Aether lösliches, in Wasser unlösliches, darin untersinkendes Oel, von sehr süfsem gewürzhaften Geschmack und hepatischem Geruch. Kalihydrat zersetzt es in Schwefelkalium und Ameisensäure. *H. K.*

Formylsuperbromid, -chlorid, -jodid s. Formylbromid, -chlorid, -jodid.

Formylsuperchlorür. Unter den Zersetzungsproducten des Oels des ölbildenden Gases durch Einwirkung von Chlor entsteht nach Laurent in Folge successiver Entziehung und Substitution des Wasserstoffs durch Chlor eine ölartige Verbindung, welche ihrer atomistischen Zusammensetzung nach als das Bichlorid des Formyls (= C_2H, Cl_2) betrachtet werden kann. Berzelius, welcher die höchste Chlorstufe des Formyls mit Formylsuperchlorid bezeichnet, nennt sie daher Formylsuperchlorür. S. Oel des ölbildenden Gases unter Kohlenwasserstoffe. *H. K.*

Forsterit ist ein bisher noch sehr unvollständig untersuchtes Mineral, welches, nach Children's Angabe, hauptsächlich aus Talkerde-Silicat bestehen soll. Es krystallisirt nach dem rhombischen (1- und 1axi-

---

[1]) Chemie der organischen Verbindungen. 2te Aufl. Bd. II. S. 42.

gen) Systeme, ist härter als Quarz, theils wasserhell, theils durchscheinend, glänzend und stets krystallisirt. Seinen äufseren Eigenschaften nach steht es dem Chrysoberyll, noch mehr vielleicht aber dem Chrysolithe nahe, mit welchem es überdies auch in chemischer Beziehung Aehnlichkeit hat. — Findet sich mit Spinell und Augit am Vesuv.

Th. S.

Fossilien, *Fossilia*, die aus der Erde gegrabenen, zur Masse der letzteren gehörigen Dinge. Man versteht daher unter Fossilien sowohl Mineralien (s. d.) als Versteinerungen (s. d.). *Th. S.*

Fowlerit hat Thomson ein augitartiges Fossil genannt, welches derselbe aus 29,48 Kieselerde, 50,58 Manganoxydul, 13,22 Eisenoxyd und 3,17 Wasser zusammengesetzt fand. Wegen des nicht unbedeutenden, bei dieser Analyse stattgehabten Verlustes lässt sich keine Formel mit Sicherheit aufstellen. Das Mineral krystallisirt in 6- oder 8seitigen Säulen, hat Augitstructur, ein spec. Gew. von 3,4 und röthlichbraune Farbe. Fundort: Franklin in New-Jersey. Zu Långbanshytte in Schweden findet sich ein ganz ähnliches Mineral. *Th. S.*

Franculin, von Gerber aus der Rinde von *Rhamnus frangula* dargestellte bittere Substanz von unbekannter Zusammensetzung. Sie soll in Wasser und Alkohol löslich seyn. Ihre Auflösung in Wasser reagirt sauer. *H. K.*

Frankfurter Schwarz. *Noir d'Allemagne*, *German black.* Die beste Sorte dieser Form von Kohle wird erhalten, wenn Weingelager oder Essigmutter gut mit Wasser abgewaschen, getrocknet und unter Luftabschluss geglüht werden. Es enthält aufser Kohle wechselnde Mengen von kohlensaurem Kali, welches von dem in dem Weingelager enthaltenen Weinstein herrührt. Geringe Sorten dieses sowohl in der Malerei wie zur Anfertigung der Kupferdruckfarbe nicht selten benutzten Fabricates, die namentlich bei der Wachstuchfabrication Verwendung finden, werden durch Glühen von Weintrebern erhalten. Fälschlich wird Weinrebenschwarz, durch Verkohlen der im Frühjahr abgeschnittenen Weinreben in eisernen Cylindern dargestellt, unter demselben Namen verkauft. *V.*

Franklin'sche Tafel s. elektrische Flasche, Bd. II. S. 854.

Franklinit. Nach Abich's Analyse besteht dies Mineral aus 68,88 Eisenoxyd, 18,17 Manganoxyd, 10,81 Zinkoxyd, 0,40 Kieselerde, 0,73 Thonerde, nebst Spuren von Talkerde und Cadmium. Da der Franklinit, seiner Krystallform nach, in die Reihe des Magneteisens, Chromeisensteins und der Spinelle gehört, so war hierdurch Grund zur Vermuthung gegeben, dass auch seine Zusammensetzung analog der dieser Mineralien sey. Abich nahm daher an, dass das durch die Analyse gefundene Eisenoxyd theils als solches (47,52 Proc.), theils aber auch als Oxydul (21,34 Proc.) im Minerale enthalten sey, woraus sich dann für den Franklinit die Formel $(FeO, ZnO) . (Fe_2O_3, Mn_2O_3)$ ergab. v. Kobell hat jedoch bewiesen, dass nothwendiger Weise auch eine Quantität Manganoxydul im Minerale enthalten seyn müsse, wodurch die obige Formel zu

$(FeO, ZnO, MnO).(Fe_2O_3, Mn_2O_3)$, also nicht wesentlich verändert wird. — Die Krystallformen, in denen der Franklinit am häufigsten angetroffen wird, sind das Oktaëder, Rhombendodekaëder, Triakisoktaëder und Leucitoëder. Meist kommt derselbe derb, in Körnern eingesprengt, vor. Härte: etwa die des Feldspaths. Farbe: eisenschwarz. Strich: röthlichbraun. Glanz: unvollkommen metallisch. Undurchsichtig und magnetisch. Spec. Gew.: 5,0 — 5,1. — Der Franklinit ist bisher nur bei Sparta und Franklin in New-Jersey gefunden worden. Er bildet hier, in Begleitung von Kalkspath, Quarz, Granat, Rothzinkerz u. s. w. lagerförmige Ausscheidungen im Gneuse. Da der Franklinit nie ohne Begleitung des Rothzinkerzes angetroffen wird, so ist es wahrscheinlich, dass dies bei seiner Bildung von Einfluss war. Ohne die Gegenwart dieses Erzes würde anstatt des Franklinits wohl nur gewöhnliches Magneteisen entstanden seyn.
Th. S.

Franzbranntwein s. Cognac, Bd. I. S. 327.

Franzosenholzöl s. Guajakholzöl.

Fraueneis, Frauenglas, syn. Gyps (s. d.).

Fraxinin. Diesen Namen ertheilte Buchner einem von Keller[1]) in der Rinde von *Fraxinus excelsior* aufgefundenen und für ein Alkaloid gehaltenen krystallinischen Körper, dessen Zusammensetzung noch unbekannt, und an welchem bis jetzt keine basischen Eigenschaften nachgewiesen wurden. Die Rinde wird mit Wasser ausgezogen, der Auszug durch Bleiessig gefällt, aus dem Filtrate das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet, worauf das Fraxinin in ziemlich grofsen verworrenen Krystallen, welche sechsseitige Prismen zu seyn scheinen, anschiefst. Sie sind luftbeständig, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, schwierig in Aether und haben einen intensiv bitteren Geschmack.
Str.

Friedrichssalz, syn. Glaubersalz, von Friedrichshall bei Hildburghauseu so benannt, wo zuerst das schwefelsaure Natron im Grofsen aus Salzsoolen gewonnen wurde.
H. K.

Frischblei heifst das durch das Frischen der Glätte dargestellte regulinische Blei. Vollkommen rein ist dasselbe nie, sondern es enthält stets kleine Antheile von Kupfer, Eisen, Arsenik und Silber; von letzterem pflegt es etwa ¼ Loth im Centner zu enthalten. Seine Reinheit richtet sich hauptsächlich nach der Beschaffenheit der zu seiner Darstellung verwandten Glätte. Das durch Umschmelzen (Verändern) der Frischschlacken erhaltene Blei (Schlackenblei) ist unreiner, als das gewöhnliche Frischblei. Am meisten unrein ist das aus dem Abstrich gefrischte, welches häufig 5 — 6 Proc. Antimon, nebst kleinen Mengen von Arsenik, Kupfer, Eisen, Zink und Schwefel enthält. Diese Verhältnisse gelten hauptsächlich in Bezug auf die Freiberger Frischbleie; dass dieselben auf anderen Hüttenwerken durch abweichende Beschaffenheit der Erze und durch andere Umstände modificirt werden können, ist von selbst klar. — Bevor das Frischblei in den Handel kommt, pflegt es auf den Hüttenwerken einem

[1]) Repert. f. d. Pharm. XLIV. 438.

sehr einfachen Reinigungs-Process, einer Saigerung, unterworfen zu werden. An dem hohen Ende einer mit festgeschlagenem Gestübe bedeckten schiefen Ebene werden Holzscheite aufgeschichtet, welche man, nachdem man Frischbleistücke darauf gelegt hat, in Brand setzt. Das Blei schmilzt langsam ein, fliefst die schiefe Ebene herunter und sammelt sich in einer dazu vorgerichteten Vertiefung an, aus welcher es später ausgekellt und in eiserne Formen gegossen wird. In der Asche der Holzscheite und theilweise auch auf der schiefen Ebene hinterlässt das Blei bei dieser Saigerung eine aus metallischem Blei und Bleisuboxyd bestehende Masse, welche einen beträchtlichen Theil der fremden Bestandtheile in sich schliefst. Zum Gelingen dieses Processes ist eine möglichst niedrige Temperatur erforderlich, eine Temperatur nämlich, bei welcher das leicht schmelzbare reine Blei eben flüssig wird, während das schwerer schmelzbare verunreinigte Blei sich nur in einem erweichten Zustande befindet, welcher sein Abfliefsen nicht ermöglicht. — Die reineren Frischbleisorten werden zur Fabrication von Bleizucker, Bleiweifs u. s. w. angewandt, die unreinen (Abstrichblei) zur Schrot- und Typen-Giefserei, welche ein vorzugsweise antimonhaltiges Blei erfordern. *Th. S.*

Frischeisen, das durch Frischen des Roheisens erzeugte geschmeidige Eisen (s. unter Eisen, Gewinnung, die Abtheilung: Stabeisen). *Th. S.*

Frischen. Unter dieser Benennung versteht der Metallurg folgende wesentlich von einander verschiedenen Processe. 1) Das Frischen des Eisens — die Darstellung des Stabeisens aus dem Roheisen mittelst des Frisch-Processes — ist bereits beim Artikel Eisen, Gewinnung, beschrieben worden (s. Bd. II, S. 727). — 2) Das Frischen der Glätte (des beim Abtreiben des Silbers (s. d.) gewonnenen Bleioxyds) besteht in der hüttenmännischen Darstellung des regulinischen Bleies vermittelst Reduction der Glätte. Diese Reduction wird an einigen Orten in Flammöfen, an anderen in Schachtöfen vorgenommen; letztere ist die gewöhnlichere. Beim Glättfrischen in Flammöfen wird die Glätte auf dem zuvor mit einer 2 — 3 Zoll starken Lage zerkleinerter Holzkohlen oder Coaks (auch wohl Steinkohlen) bedeckten Heerde ausgebreitet und mit einer etwas schwächeren Schicht solchen Brennmaterials überschüttet. Flammöfen, wie sie in Kärnthen gebräuchlich sind, pflegt man mit 5 — 6 Ctr. Glätte auf einmal zu beschicken. Das durch ein gut unterhaltenes Flammfeuer reducirte Blei fliefst auf dem nach einer Seite geneigten Heerde herab, tritt hier durch eine im Gemäuer angebrachte Oeffnung und sammelt sich aufserhalb des Ofens an. Gegen das Ende des Processes, wenn das Blei sparsamer fliefst, wird die noch immer bleihaltige Masse auf dem Heerde in einen kleineren Raum zusammengezogen, nöthigenfalls mit etwas Kohlenstaub bedeckt und einer verstärkten Hitze ausgesetzt, wodurch wieder ein lebhafteres Abfliefsen des Bleies eintritt. Hat dies aufgehört, so wird der Ofen entleert und auf die gedachte Art mit einer neuen Beschickung besetzt. Die ausgezogenen Rückstände sind stets noch bleihaltig, können aber in einem Flammofen nicht weiter zu Gute gemacht, sondern müssen in einem Schachtofen verschmolzen werden. Ein wesentlicher Umstand zum Gelingen des Glättfrischens in Flammöfen ist es, die Glätte nicht in zu kleinen Stücken, durchaus aber nicht in Pulverform anzuwenden. Die Reduction dauert bei einer sol-

chen fehlerhaften Beschickung bedeutend länger, und man erhält weniger Blei und eine gröfsere Menge bleihaltiger Rückstände. Der Grund hiervon liegt darin, dass die zwischen den beiden Kohlenlagen befindliche Glättschicht, wegen ihrer pulverförmigen Beschaffenheit, sehr bald zu einer zähflüssigen Masse wird, welche die untere Kohlenlage am Verbrennen hindert, den reducirenden Gasen das Eindringen und den reducirten Bleikügelchen das Zusammenfliefsen und Ansammeln erschwert. Bei Anwendung gröfserer Glättstücke gerathen dagegen auch die unteren Kohlen in Brand, erzeugen dadurch von unten aufströmendes Kohlenoxyd und erwärmen den Heerd zum schnellen Abfliefsen des darauf niedertröpfelnden Bleies. Bei einigen der zum Glättfrischen dienenden Flammöfen bildet der Heerd keine blofs nach einer Seite geneigte Ebene; das Blei tritt hier nicht aus dem Ofen heraus, sondern sammelt sich in einer dazu vorgerichteten Vertiefung — einem Sumpfe — innerhalb desselben an und wird von Zeit zu Zeit abgestochen. — Das Glättfrischen in Schachtöfen ist auf vielen deutschen Hüttenwerken in Gebrauch. Man wendet dazu Schachtöfen von verschiedener Höhe an, jedoch nicht gern über 7 — 8 Fufs; oft bedient man sich sogar dazu der sogenannten Krummöfen, welche von der Form bis zur Gicht nur etwa 3 F. hoch sind. In höheren Schachtöfen entsteht leicht eine zu starke Hitze, welche eine theilweise Verflüchtigung des Bleies — Bleiverbrand — nach sich zieht. Um dies soviel wie möglich zu vermeiden, muss in solchen Oefen wenigstens ein verhältnissmäfsig schwächerer Windstrom angewandt werden. Daher kommt es denn, dass die Reduction der Glätte in höheren Schachtöfen zuweilen weniger fördernd vor sich geht, als in niedrigen; aber der schnellere Schmelzgang in letzteren hat auch zur Folge, dass leicht eine Quantität unreducirter Glätte mit dem Bleie niedergeht und sich im Vorheerde über dem regulinischen Blei ansammelt, sowie, dass das Blei von kleinen Beimengungen flüchtiger Bestandtheile (Arsenik, Antimon, Schwefel) weniger gereinigt wird. Es scheint daher, dass der Mittelweg, nämlich das Frischen in halbhohen Oefen — Halbhohöfen — von 7 bis 8 F. Höhe und bei nicht zu lebhaftem Gange des Gebläses das vortheilhaftere sey. Auf solche Art pflegt man das Glättfrischen in Freiberg vorzunehmen. Der Schacht erhält hierbei eine aus sehr fest geschlagenem Coaksgestübe gebildete, geneigte Sohle, welche in einen mit Stichtiegel versehenen Vorheerd führt, also eine Art des Zumachens, wie sie überhaupt bei vielen der Freiberger Schmelz-Processe gebräuchlich ist. Das Schmelzen wird mit kurzer dunkler Nase (s. d.) geführt, welcher man durch eine geneigte Form etwas Neigung giebt, um dadurch das Ansetzen der sich bei diesem Schmelzen bildenden zähen Frischschlacke an die Heerdwände zu verhindern. Besondere Schlackenzuschläge giebt man in Freiberg gewöhnlich nicht. Dennoch bilden sich etwa 15 Proc. einer sehr bleireichen Frischschlacke, welche zu Ende des Processes in demselben Ofen umgeschmolzen — verändert — wird. Hierdurch erhält man abermals eine Quantität regulinischen Bleies (sogenanntes Schlackenblei), zugleich aber wieder eine Quantität Frischschlacke von vermindertem (20 — 30 Proc.) Bleigehalt. Diese wird nicht in den Frisch-Process zurückgegeben, sondern als Zuschlag bei der Bleiarbeit und Bleisteinarbeit verwandt. In Zeit von 24 Stunden können in einem Ofen der beschriebenen Art 200 — 300 Ctr., ja selbst 400 Ctr. Glätte reducirt werden. Aus angegebenen Gründen hat man sich jedoch vor zu grofser Steigerung der absoluten Production zu hüten.

In Betreff des procentalen Blei-Ausbringens bei den verschiedenen Arten des Glättfrischens hat sich Folgendes herausgestellt. Unmittelbar durch den Flammofen-Process pflegt man kaum mehr als 86 Proc. Blei aus der Glätte zu erhalten (reines Bleioxyd enthält 92,8 Proc. Blei); durch das Umschmelzen der Rückstände in Schachtöfen werden aber noch ungefähr 3 — $3\frac{1}{2}$ Proc. Blei gewonnen, so dass das ganze Ausbringen auf 89 — 89,5 Proc. und der Verlust — allerdings auf reines Bleioxyd bezogen, was die Glätte nicht ist — auf 3,3 — 3,8 Proc. veranschlagt werden kann. Ein ganz ähnlicher Verlust findet, das durch Umschmelzen der Schlacken gewonnene Blei mit in Rechnung gebracht, auch bei der Schachtofenarbeit Statt. Am geringsten scheint derselbe auf der Friedrichshütte bei Tarnowitz in Ober-Schlesien auszufallen. Das Glättfrischen wird hier in niedrigen Schachtöfen (dieselben, welche man dort zum Erzschmelzen gebraucht) und bei Anwendung von Steinkohlen (Sinterkohlen) als Brennmaterial betrieben. Bereits beim ersten Niederschmelzen — dem eigentlichen Glättfrischen — erhält man 89, — 89,5 Proc. Blei, durch Umschmelzen der hierbei gefallenen 13 — 15 Proc. Frischschlacken, in hohen Schachtöfen aber noch 3 — 3,25 Proc. Blei. Ob dieser günstige Ausfall allein in der Vollkommenheit des Processes oder zum Theil in localen Umständen begründet ist, dürfte nicht ganz ausgemacht seyn. — Eine besondere Art des Glättfrischens wurde vor etwa zwei Decennien in Sibirien in Anwendung gebracht und darauf auch auf einigen deutschen Hüttenwerken versuchsweise ausgeführt, später aber wieder eingestellt, da sie sich als unpraktisch erwies. Unmittelbar am Treibeheerd (s. Abtreiben), dicht bei der Glättgasse, wurde nämlich ein kleiner Schachtofen aus Backsteinen aufgeführt, von nicht gröſserer Höhe, als dass die abflieſsende Glätte durch eine kleine Rinne unmittelbar auf die im Schachte befindlichen Kohlen geleitet werden konnte. Hierdurch wurde sie reducirt und das reducirte Blei floss aus einem in der Sohle des Oefchens angebrachten Auge in einen Vortiegel. Was diesen Process empfiehlt, ist die Ersparung an Manipulationen, also an Arbeitslöhnen, sowie die Benutzung der höheren Temperatur, welche die vom Treibheerde abflieſsende Glätte besitzt. Letzteres wirkt in der Hinsicht vortheilhaft, dass die Reduction der auf die glühenden Kohlen flieſsenden Glätte sehr schnell — fast augenblicklich — eintritt. Gleichwohl aber hat sich hierbei keine Ersparung an Brennmaterial herausgestellt, weil ein Theil der Kohlen, wegen des nur sparsam austretenden Glättstromes, unbenutzt verbrennt; und der gedachte Gewinn an Arbeitslöhnen wird durch die bedeutenden Schwierigkeiten aufgewogen, welche dem mit dem Abtreiben beschäftigten Arbeiter aus mehreren Umständen bei der Führung seines Geschäftes erwachsen. — Eine ganz ähnliche Arbeit wie das Glättfrischen ist das Frischen des Abstrichs (s. d.). Dieselbe unterscheidet sich hauptsächlich nur dadurch von dem Glättfrischen, dass man gegen 15 Proc. Rohschlacken oder Bleiarbeitsschlacken zuschlägt, welche bewirken, dass die sich aus dem Abstrich bildenden unreinen und zähen Frischschlacken eine dünnflüssigere Consistenz annehmen. — 3) Das Frischen beim Saiger-Processe (s. d.) besteht in dem Zusammenschmelzen des silberhaltigen Kupfers mit Blei — etwa in dem Verhältniss von 11 : 3 — behufs der darauf folgenden eigentlichen Saiger-Arbeit. — 4) Unter Frischen bei dem ungarischen Silber-Schmelzprocesse versteht man das Zusammenbringen von geschmolzenem Blei mit geschmolzenem silber- und kupferhaltigen

Rohstein, wodurch ersteres den Silbergehalt des letzteren zum gröfsten Theile in sich aufnimmt. Dicht vor dem Schachtofen, in welchem jener Rohstein (in Ungarn Lech genannt) erzeugt wird, sind zur Seite des Vorheerdes 2 mit geschmolzenem, durch glühende Kohlen flüssig gehaltenem Blei gefüllte Vertiefungen (Stichtiegel) angebracht, in welche abwechselnd der geschmolzene Lech abgestochen und durch Umrühren mittelst eiserner Stangen mit dem Blei in möglichst vielfache Berührung gebracht wird. Das metallische Blei zerlegt hierbei das im Lech vorhandene Schwefelsilber, indem sich der Schwefel mit einer entsprechenden Menge Blei zu PbS verbindet, welches zu den übrigen Schwefelmetallen in den Lech tritt, während das frei gewordene Silber von dem im grofsen Ueberschusse vorhandenen Blei aufgenommen wird. In jedem der Stichtiegel befinden sich etwa 4 Ctr. Blei, und man sticht nicht gern mehr als 20 — 24 Pfd. Lech auf einmal darauf ab, welche, wegen ihrer bedeutend geringeren specifischen Schwere, auf dem Bleie schwimmen und stark umgerührt werden müssen, um mit letzterem an möglichst vielen Stellen in Berührung zu gelangen. Nach dem Erstarren des Lechs wird derselbe von dem weit leichter schmelzbaren und daher stets noch flüssigen Blei abgehoben und durch eine neue Quantität abgestochenen Lechs ersetzt.

Wie vier so verschiedene Arbeiten, wie die eben gedachten, alle die Benennung des Frischens erhalten haben, ist nicht leicht mit Gewissheit ausfindig zu machen, möchte aber wohl zum Theil in den unklaren Ansichten begründet seyn, welche man in älteren Zeiten von dem Wesen der metallurgischen Processe hatte. Wahrscheinlich wurde dieser Ausdruck sowohl auf einen lebhaften Gang der Schmelzung und des Gebläses, als auf eine schnelle Bildung leichtflüssiger Schmelzproducte und Schlacken bezogen. *Th. S.*

Frischfeuer. Die Heerdöfen (Frischheerde), in welchen das Frischen des Roheisens vorgenommen wird, heifsen auch Frischfeuer. Die nähere Einrichtung derselben ist unter Eisen, Gewinnung, Abtheilung: Stabeisen, nachzusehen. *Th. S.*

Frischglätte, die zum Frischen (s. d.) bestimmte Glätte. *Th. S.*

Frischschlacken bilden sich bei jedem Frisch-Processe; vorzugsweise aber werden die beim Frischen des Roheisens und beim Glättfrischen erzeugten Schlacken so genannt. Zur besseren Unterscheidung beider nennt man erstere Eisen- und letztere Blei-Frischschlacken. Ueber die chemische Constitution der Eisen-Frischschlacke findet man unter Eisen, Gewinnung, Abtheilung: Stabeisen, ein Näheres angeführt. Mitscherlich hat gezeigt, dass die nicht selten krystallisirt vorkommende Schlacke von der Zusammensetzung $3\,FeO\,.\,SiO_3$ die Krystallform des Olivin besitzt. Die Blei-Frischschlacke ist ein Silicat von Bleioxyd und den Oxyden einiger anderen Metalle, besonders des Eisens; es enthält aufserdem kieselsaure Erden und auch wohl kieselsaures Alkali. Letztere, sowie die Kieselerde, rühren hauptsächlich von der Asche des Brennmaterials und von den Ofenwänden her, mit denen ein Theil der zum Frischen verwandten Glätte zusammenschmilzt. Die Beschaffenheit des Brennmaterials und der Ofenwände hat also begreiflicher Weise sehr grofsen Einfluss auf die Zusammensetzung der Blei-Frischschlacken, welche

außerdem von der Art der Frischglätte bedingt wird. Beim Frischen des Abstrichs (s. d.) bilden sich Schlacken, welche besonders eisenreich sind.
Th. S.

Frischstahl wird der durch Frischen aus dem — vorzugsweise reinen — Roheisen erzeugte Schmelzstahl genannt. S. unter **Eisen, Gewinnung**, die Abtheilung: Stahl. *Th. S.*

Fritte, Fritten. Mit dem Namen **Fritte** kann man jede bis zur beginnenden Schmelzung erhitzte, ursprünglich pulverförmige Masse belegen. Vorzugsweise versteht man kieselerde- und alkalihaltige Gemenge darunter, welche durch höhere Temperatur zur Sinterung gebracht wurden und beim stärkeren Erhitzen zu einem Glase geschmolzen werden können. **Fritten** bezeichnet die Darstellung einer Fritte. Bei der Glasfabrikation bildet man aus den zur Darstellung des Glases verwandten Mineralien — hauptsächlich Kieselerde, Kalk, kohlensaures Kali und andere alkalihaltige Verbindungen — eine Fritte, welche später zu Glas geschmolzen wird; und zwar geschieht das Fritten in anderen Oefen, als den zum eigentlichen Glasschmelzen bestimmten. Der Nutzen des Frittens bei der Glasfabrikation besteht darin, dass durch diesen vorbereitenden Process verschiedene flüchtige Bestandtheile — besonders Kohlensäure und Wasser — aus den betreffenden Materialien verflüchtigt werden, wodurch man der Entweichung derselben im Glasofen selbst vorbeugt, was sonst eine beträchtliche Erniedrigung der Temperatur zur Folge haben würde. Außerdem aber ist das Gemenge jener Materialien beim Fritten einer bedeutenden Volum-Verminderung (Schwindung) unterworfen, während es sich zu Anfang des Erhitzens aufzublähen pflegt. Wollte man also die ungefrittete Masse sogleich in die zum Glasschmelzen bestimmten Gefäße (Häfen) legen, so würde man dieselben, um ein Uebersteigen zu verhüten, nicht ganz füllen dürfen, und nach beendeter Schmelzung würde nur ein kleiner Theil des Hafens mit Glas angefüllt seyn. Füllt man dagegen die Häfen mit wo möglich glühend aus dem Frittofen kommender Fritte, so ist ein Uebersteigen weit weniger zu befürchten, die Schmelzung tritt schnell ein und hinterlässt in den Häfen eine beträchtlichere Quantität geschmolzenen Glases, welche nöthigenfalls durch Nachlegen glühender Fritte noch vermehrt werden kann.
Th. S.

Frostmischung s. **Kältemischung**.

Fruchtessig (Obstessig) s. **Essigfabrikation**, Bd. II. S. 985.

Fruchtmark s. **Pektin**.

Fruchtsäure syn. Aepfelsäure (s. d.).

Fruchtwasser, Amnionsflüssigkeit, ist das von dem Amnion eingeschlossene Liquidum, welches den Foetus vor der Geburt umspült. Dasselbe ist trübe von abgestoßenen Epidermiszellen der Foetalhaut. Sein spec. Gewicht ist = 1,005. Die Menge der festen Bestandtheile beträgt 1,2 bis 1,6 Proc. **Fromherz** und **Gugert** fanden 3 Proc. **Voigt** beobachtete, dass die Quantität des festen Rückstandes in den früheren Monaten der Schwangerschaft viel bedeutender ist, als in

den späteren. Aufser Albumin, extractiven Materien und geringen Mengen von Fett enthält das Fruchtwasser Kochsalz, schwefelsaures und phosphorsaures Alkali nebst Gyps und Erdphosphaten. Fromherz und Gugert sahen aus dem zur Syrupsconsistenz abgedampften Fruchtwasser, auf Zusatz von Salzsäure, Flocken sich ausscheiden, welche sie für Benzoësäure hielten, die nach einer Vermuthung von Berzelius aber aus Hippursäure bestanden. Als zu der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit Salpetersäure gesetzt und die Mischung abgekühlt wurde, schieden sich warzenförmige Krystalle ab, die für salpetersauren Harnstoff gehalten wurden. Spätere Forscher konnten weder die Hippursäure, noch den Harnstoff wiederfinden. Erst in neuester Zeit gelang es Wöhler[1]), aus ganz frischer Amnionsflüssigkeit reinen Harnstoff darzustellen. Wahrscheinlich ist derselbe meistentheils bereits zersetzt, wofür auch die Gegenwart von Ammoniaksalzen spricht, welche von Fromherz und Gugert angegeben wird.

Bemerkenswerth ist die Beobachtung von Prout, welcher im *Liquor Amnii* einer Kuh in der früheren Periode der Trächtigkeit Milchzucker fand. *F.*

Fruchtzucker s. Zucker.

Fuchsfett s. Fette, Bd. III. S. 111.

Fulgurit s. Blitzröhren, Bd. I. S. 873.

Fulminate s. knallsaure Salze.

Fulvinschwefelsäure s. Indigo-Schwefelsäuren.

Fumaramid. Product der Einwirkung von Ammoniak auf Fumarsäureäther. Entdeckt von Hagen. Formel: $C_4H_3NO_2 = C_4HO_2 . NH_2$.

Das Fumaramid wird erhalten, wenn man Fumarsäureäther mit dem mehrfachen Volum wässerigem Ammoniak übergiefst, und damit längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung lässt; es wird dabei allmälig in glänzenden weifsen Schuppen ausgeschieden. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in siedend heifsem Wasser, woraus es sich beim Erkalten zum Theil unverändert wieder abscheidet. Durch längeres Kochen dieser Lösung wird es dagegen vollständig in fumarsaures Ammoniak verwandelt. Alkalien und Säuren bewirken diese Zersetzung rascher, erstere unter Entwickelung von Ammoniak, letztere unter Abscheidung von Fumarsäure. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung eines krystallinischen Sublimats, der vielleicht aus Maleïnsäure besteht. *Schn.*

Fumaria officinalis, Erdrauch. Diese als Arzneimittel, namentlich in Form von wässerigem Extract, häufig angewandte Pflanze ist in chemischer Beziehung noch wenig bekannt. Ihr Saft enthält fumarsauren Kalk, welches Salz sich häufig in gelblichen Krystallkörnern aus dem eingedampften Extract ausscheidet. Letzteres ist aufserdem reich an Ammoniaksalzen. Nach Merck enthält die Pflanze Blattgrün, Pflanzeneiweifs, einen bitteren Extractivstoff, gemengt mit einer in Wasser und Alkohol löslichen, stickstoffhaltigen Materie, die durch Gall-

[1]) Wöhler's und Liebig's Ann. d. Pharm. Bd. LVIII.

äpfelauszug gefällt wird, ein weiches Harz, Gummi, schwefelsauren, phosphorsauren und weinsauren Kalk, schwefelsaures Kali und Chlorkalium. Nach Peschier soll sie aufserdem eine organische Base enthalten, die er Fumarin nannte, und die nach ihm auf dieselbe Art, wie das Corydalin, dargestellt werden kann. Sie schmeckt bitter, ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und wird durch Leimauflösung gefällt. *Schn.*

Fumarin s. Fumaria officinalis.

Fumarolen nennt man in Italien theils diejenigen Oeffnungen im Erdboden, in erhärteten Laven oder anderen Gebirgsmassen vulcanischer Gegenden, aus denen Dämpfe strömen, theils auch die entwickelten Dämpfe selbst. In neuerer Zeit hat man diese Benennung auf alle ähnlichen Vorkommnisse anderer Länder ausgedehnt, und man versteht jetzt im Allgemeinen unter Fumarole, was man, durch einen deutschen Ausdruck, mit »Dampfquelle« bezeichnen würde. Die Fumarolen lassen uns die fortwährende Thätigkeit anscheinend schlummernder, vulcanischer Kräfte erkennen, deren Wirkungen sich nur von Zeit zu Zeit so hoch potenziren, dass dadurch Erdbeben oder Eruptionen bewirkt werden. In chemischer Hinsicht sind dieselben wegen der Bestandtheile ihrer Dämpfe von Interesse. Die Hauptmasse der letzteren möchte wohl stets Wasserdampf seyn; ja, es scheint mehrere vulcanische Gegenden zu geben, in denen die Fumarolen meist nur Wasserdämpfe exhaliren, wie dies, nach F. Hoffmann und anderen Beobachtern, auf dem Vesuv und Aetna, und, nach La Peyrouse und v. Humboldt, auf dem Pico de Teneriffa theilweise der Fall ist. Die Quantität des auf diese Weise in Dampfform exhalirten Wassers ist an einigen Orten sehr bedeutend. So war z. B. Breislack, durch eine zweckmäfsige Anlage in der Solfatara bei Puzzuoli, im Stande, eine dortige Alaun- und Schwefel-Fabrik täglich mit einem Quantum von etwa 80 Cub.-Fufs Wasser zu versehen, welches er aus einer Fumarole condensirte. Aufser den Wasserdämpfen führen die Fumarolen zuweilen gröfsere oder geringere Quantitäten von: Schwefel, schwefliger Säure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salmiak, Kochsalz, Eisen- und Kupfer-Chlorid, Kohlensäure, Stickstoff, Sauerstoff und Borsäure. Auf die Gewinnung mehrerer dieser Substanzen hat man Fabrikanlagen begründet, wie z. B. auf die Gewinnung des Schwefels aus der Fumarole der Solfatara bei Puzzuoli, auf die der Borsäure aus den sogenannten Suffioni bei Toscana u. s. w. — Es scheint aus mehreren Beobachtungen hervorzugehen, dass der Wasserdampfgehalt der Fumarolen nicht blofs von atmosphärischen, bis zur Tiefe der vulcanischen Heerde eingedrungenen Wassern herrührt, sondern dass, wenigstens an manchen Orten, das Meerwasser mit letzteren im Contact steht. Die Entwickelung von Borsäure in einigen Fumarolen hat man theils durch die Einwirkung des Meerwassers auf Schwefelbor, theils durch die Zerlegung von borsaurem Kalk durch Schwefelsäure zu erklären gesucht. *Th. S.*

Fumarsäure (Paramaleïnsäure, Flechtensäure, Lichensäure). Bestandtheil des Erdrauchs (*Fumaria officinalis*), des *Glaucium luteum*, der *Cetraria islandica* und wahrscheinlich noch vieler anderer Pflanzen; Zersetzungsproduct der Aepfelsäure. Aufser Verbindung mit Wasser oder einer Basis nicht bekannt. Als Hydrat hat sie

die Formel: $HO . C_4HO_3 = \bar{F}uh$, und ist mit Maleïnsäure und mit der Aconit- oder Equisetsäure gleich zusammengesetzt. Ihre procentische Zusammensetzung s. im Art. Equisetsäure.

Die Fumarsäure wurde als eigenthümlicher Bestandtheil der *Fumaria* von Peschier angedeutet, jedoch von Winckler 1831 zuerst bestimmt erkannt und nachgewiesen. Schon 1818 hatte Braconnot gefunden, dass durch Erhitzen der Aepfelsäure eine eigenthümliche Säure entsteht, welche er Brenzäpfelsäure nannte. Lassaigne zeigte, dass dabei zwei neue Säuren erhalten werden können, und Pelouze, welcher diese 1834 genauer untersuchte, nannte die eine derselben, welche sich verflüchtigt, Maleïnsäure, die andere, welche im Rückstande bleibt, Paramaleïnsäure. Demarçay machte dann bald darauf die Entdeckung, dass die Paramaleïnsäure mit der Fumarsäure vollkommen identisch ist. Durch Versuche von Schödler wurde hierauf nachgewiesen, dass die Flechten- oder Lichensäure, welche schon früher von Pfaff im isländischen Moos entdeckt war, ebenfalls in Zusammensetzung und Eigenschaften mit der Fumarsäure übereinstimmt. Nach Probst ist dieselbe Säure in reichlicher Menge im *Glaucium luteum* enthalten.

Aus dem Erdrauch, welcher fumarsaure Kalkerde enthält, die sich aus dem eingedickten wässerigen Extract dieser Pflanze oft in bräunlichen Krystallkörnern abscheidet, kann diese Säure nach Winckler auf folgende Weise dargestellt werden. Man zerstampft das frische, mit Blüthe und Wurzel versehene Kraut mit etwas Wasser, presst den Saft aus und befreit ihn durch Aufkochen und Filtriren von Albumin und Chlorophyll. Dann fällt man ihn mit essigsaurem Bleioxyd, wodurch ein gelblicher Niederschlag entsteht, der unreines fumarsaures Bleioxyd ist. Derselbe wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, in einer gröſseren Menge Wasser vertheilt und durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas zersetzt, wobei die Fumarsäure sich in dem Wasser auflöst, jedoch, da sie in kaltem Wasser schwer löslich ist, nöthigenfalls durch Auskochen mit Wasser vollständig aus dem Schwefelblei ausgezogen werden muss. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit gewinnt man durch Erkalten und Verdampfen krystallisirte Fumarsäure, die aber unrein und gefärbt ist, und durch Auflösen in heiſsem Wasser, Behandlung mit thierischer Kohle und nochmalige Krystallisation gereinigt werden muss. Nach Demarçay kann sie durch Behandlung mit Salpetersäure, welche die färbende Materie zerstört, am besten gereinigt werden. Man löst sie dazu in siedender Salpetersäure von 1,4 specif. Gew. bis zur Sättigung auf und lässt die Flüssigkeit erkalten, wobei die Säure wieder auskrystallisirt, die dann durch Umkrystallisiren aus Wasser von anhängender Salpetersäure befreit werden muss.

Das isländische Moos enthält die Fumarsäure theils im freien Zustande, theils in Verbindung mit Kali und Kalkerde. Um sie daraus auszuziehen, ist es, nach Schödler, am besten, die zerhackte Flechte 5 bis 6 Tage lang unter häufigem Umrühren mit einer schwachen Kalkmilch zu maceriren, wodurch fumarsaure Kalkerde gelöst wird, während die aus der Cetrarsäure entstandene braune ulminähnliche Substanz (s. den Art. Flechtenbitter) gröſstentheils in unlöslicher Verbindung mit Kalkerde ausgeschieden wird. Die Masse wird dann abfiltrirt, die trübe und gelbliche Flüssigkeit abgedampft, bis etwa noch die Hälfte übrig ist, dann mit etwas Essigsäure angesäuert und hierauf noch siedend heiſs mit

Bleiessig vermischt, so lange dadurch noch ein röthlichgelber Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag enthält Cetrarsäure und die noch in der Auflösung vorhandenen färbenden Bestandtheile der Flechte, das fumarsaure Bleioxyd bleibt dagegen, wenn die Flüssigkeit heifs und nicht zu concentrirt ist, aufgelöst. Die siedend heifse Flüssigkeit wird abfiltrirt, mit noch mehr essigsaurem Bleioxyd vermischt, und dann erkalten gelassen. Das fumarsaure Bleioxyd scheidet sich dabei in gelblichen, nadelförmigen Krystallen aus, und durch ferneres Verdampfen kann davon noch mehr erhalten werden. Man zersetzt dasselbe durch Schwefelwasserstoff und stellt daraus auf angegebene Art die reine Fumarsäure dar.

Die Fumarsäure kann ferner, nach Pelouze, durch Zersetzung der Aepfelsäure dargestellt werden. Krystallisirte Aepfelsäure wird zu diesem Zweck in einer Glasretorte im Oelbade auf 140° bis 150° erhitzt, und längere Zeit in dieser Temperatur erhalten. Sie wird dabei im Anfang flüssig, allmälig aber bilden sich in der flüssigen Masse feine weifse Krystallblättchen von Fumarsäurehydrat, deren Menge rasch zunimmt, und zuletzt erstarrt das Ganze zu einer trockenen krystallinischen Masse, die aus wasserhaltiger Fumarsäure besteht, aus welcher die etwa noch unzersetzt gebliebene Aepfelsäure durch Behandlung mit kaltem Wasser entfernt werden kann. 1 At. Aepfelsäurehydrat = $HO . C_4H_2O_4$ zersetzt sich hierbei in 1 At. Wasser, welches entweicht und in 1 At. wasserhaltige Fumarsäure, ohne Bildung eines anderen Products. Wird die Aepfelsäure dagegen rasch auf 170° bis 180° erhitzt, so zersetzt sich ein Theil derselben in Wasser und Maleïnsäure, welche mit der Fumarsäure gleiche Zusammensetzung hat, aber flüchtig ist und mit dem Wasser überdestillirt; ein anderer Theil verwandelt sich dabei in Wasser und Fumarsäure, welche in einer gewissen Periode der Erhitzung sich auszuscheiden beginnt, und durch deren Bildung die Masse dann sich verdickt und erstarrt. Bei 176° entstehen beide Säuren in ungefähr gleicher Menge, bei stärkerem und raschem Erhitzen der Aepfelsäure wird dagegen vorherrschend Maleïnsäure gebildet (s. d. Art.). Letztere Säure kann in Fumarsäure verwandelt werden, indem man sie als Hydrat bis etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, und längere Zeit geschmolzen erhält; sie verwandelt sich dabei in einen krystallinischen Brei von Fumarsäurehydrat, von welchem die unzerlegte Maleïnsäure durch Abspülen mit Wasser getrennt werden kann.

Die Aepfelsäure geht auch in Fumarsäure über, wenn man sie in wasserfreiem Alkohol auflöst und in die Flüssigkeit Salzsäuregas leitet; durch Destillation derselben erhält man dann im Anfange Chloräthyl und später Fumarsäureäther. Wird ein äpfelsaures Salz, dessen Basis ein Alkali oder eine Erde ist, auf 250° bis 300° erhitzt, so verwandelt es sich in fumarsaures Salz, indem 1 At. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasserstoff zu Wasser zusammentreten und als solches entweichen (Hagen).

Die wasserhaltige Fumarsäure bildet, wenn man sie aus der heifsen wässerigen Lösung durch Erkalten krystallisiren lässt, gewöhnlich farblose, weiche, glimmerähnliche Blättchen, manchmal auch nur blumenkohlähnliche Verzweigungen. Aus der Lösung in Salpetersäure krystallisirt sie in Nadeln, und die durch Zersetzung der Aepfelsäure zurückbleibende Säure bildet grofse, gestreifte vier- oder sechsseitige Prismen. Sie schmeckt und reagirt stark sauer. In kaltem Wasser ist sie schwer

löslich; nach Pelouze erfordert sie ungefähr 200 Thle. desselben zur Lösung. Von heifsem Wasser wird sie in weit gröfserer Menge aufgelöst. In kaltem Alkohol ist sie mehr löslich als in Wasser, und von Aether wird sie noch leichter aufgelöst. Durch anhaltendes Kochen ihrer wässerigen Lösung an der Luft oder in einer verschlossenen Röhre bei 250⁰ erleidet sie nach Hagen keine Veränderung. Sie schmilzt schwierig und fängt bei einer über 200⁰ liegenden Temperatur an, sich zu verflüchtigen. Auf Platinblech verdampft sie dabei ohne Rückstand. Beim Erhitzen in einer Retorte wird dem Anschein nach ein Theil unverändert sublimirt, ein anderer Theil zerfällt in Wasser und wasserfreie Maleïnsäure, die überdestillirt, der gröfste Theil zersetzt sich aber unter Verkohlung in braune, brenzliche Producte, die jedoch wahrscheinlich nur secundär durch Zersetzung der Maleïnsäure entstehen. Mit Salpetersäure von 1,4 specif. Gew. kann sie ohne Zersetzung gekocht werden, und durch Kochen mit zweifach chromsaurem Kali, Platinchlorid oder mit Bleisuperoxyd und Wasser wird sie ebenfalls nicht verändert. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie erst in der Wärme zersetzt, unter Entwickelung von schwefliger Säure. *Schn.*

Fumarsaure Salze. Sie wurden vorzüglich von Rieckher untersucht, von welchem die meisten der nachfolgenden Angaben herrühren. Die neutralen fumarsauren Salze bestehen im Allgemeinen aus 1 At. Säure und 1 At. Basis, oder der Sauerstoffgehalt der Säure ist darin dreimal so grofs als der der Basis. Saure Salze, in denen die Menge der Säure verdoppelt ist, sind nur von den Alkalien bekannt, die übrigen Basen scheinen keine saure Salze zu bilden. Ebenso wenig ist die Fumarsäure zur Bildung von Doppelsalzen geneigt. Mit einigen Basen bildet sie basische Salze, und die meisten ihrer Salze enthalten Wasser, welches bei 100⁰ bis 200⁰ vollständig entweicht. Sie lassen sich im Allgemeinen bis 230⁰ ohne Zersetzung erhitzen; darüber hinaus erhitzt, werden sie unter Verkohlung zerstört. Mit den Alkalien und mehreren Metalloxyden bildet die Fumarsäure leicht lösliche, meist krystallisirbare Salze; ihre Verbindungen mit den Erden und den meisten Metalloxyden sind schwer lösliche krystallinische Niederschläge, und zeigen zum Theil die Eigenthümlichkeit, dass sie, so lange sie noch nicht starre Form angenommen haben, in weit gröfserer Menge in Wasser gelöst bleiben, wie ihrem Löslichkeitsverhältniss im starren Zustande entspricht. Durch Digestion des Oxyds mit aufgelöster Fumarsäure lassen sich diese Salze im Allgemeinen nicht gut darstellen, weil die Fumarsäure zu wenig löslich ist; das beste Mittel zu ihrer Darstellung besteht in den meisten Fällen darin, dass man das essigsaure Salz der betreffenden Basis in Auflösung durch Fumarsäure zersetzt, worauf das Salz entweder sich von selbst ausscheidet oder durch Alkohol gefällt werden kann. Sie lassen sich nach Hagen auch durch Erhitzen der entsprechenden äpfelsauren Salze darstellen (s. d. Art. Fumarsäure).

Für sich oder in ihren Salzen lässt sich die Fumarsänre durch verschiedene Mittel leicht erkennen und von anderen Säuren unterscheiden. Sie giebt mit Kalk- und Barytwasser keinen Niederschlag, und Kalk- oder Barytsalze werden durch fumarsaure Alkalien nicht, oder doch nur bei grofser Concentration, gefällt. Erst beim Abdampfen einer solchen Mischung wird das fumarsaure Erdsalz in kleinen, schwer löslichen Krystallen abgeschieden. Mit Bleizuckerlösung und mit salpeter-

saurem Silberoxyd giebt die freie oder an Basen gebundene Fumarsäure starke weiſse Niederschläge, welche nicht, wie die entsprechenden Verbindungen der Maleïnsäure, beim Stehen mit der Flüssigkeit krystallinisch werden. Der Bleiniederschlag wird beim Kochen mit vielem Wasser aufgelöst, ohne dabei, wie das äpfelsaure Bleioxyd, zu schmelzen; aus dieser Auflösung krystallisirt das Bleisalz beim Erkalten in feinen, flimmernden Nadeln. Der Silberniederschlag ist in Wasser unlöslich und entsteht auch bei sehr groſser Verdünnung; von Salpetersäure wird er dagegen, wie der Bleiniederschlag, aufgelöst. Mit Eisenchlorid geben die fumarsauren Salze einen zimmetbraunen Niederschlag, durch Zinksalze werden sie dagegen nicht gefällt. Durch stärkere Säuren werden sie zersetzt, und die Fumarsäure wird dann wegen ihrer geringen Löslichkeit in feinen Krystallen oder als krystallinisches Pulver abgeschieden, welches Verhalten vorzüglich charakteristisch ist.

Fumarsaures Aethyloxyd, Fumarsäureäther. Formel: $C_8H_6O_4 = (C_4H_5O \,.\, C_4HO_3)$.

Der Fumarsäureäther entsteht, wenn in eine Auflösung von Aepfelsäure in wasserfreiem Alkohol Salzsäuregas geleitet wird; aus der Aepfelsäure entsteht dabei zunächst durch Austreten von Wasserstoff und Sauerstoff Fumarsäure (s. d. Art.), die dann im Momente ihrer Bildung sich mit Aether verbindet. Die mit dem Gas gesättigte Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen, wobei im Anfange Chloräthyl und Alkohol sich verflüchtigen, und zuletzt bei ziemlich hoher Temperatur der Fumarsäureäther als eine ölige Flüssigkeit überdestillirt, mit Zurücklassung einer geringen Menge einer kohligen Materie. Auf dieselbe Weise kann er aus Fumarsäure dargestellt werden. Er besitzt einen angenehmen Geruch nach Früchten, sinkt in Wasser zu Boden, und wird in geringer Menge von demselben aufgelöst, weshalb es besser ist, ihn durch Erhitzen von der alkoholhaltigen Flüssigkeit zu trennen, als ihn durch Wasser auszufällen. Mit Kali zersetzt er sich in Alkohol und fumarsaures Kali, mit Ammoniak bildet er Fumaramid (s. d. Art.) (Hagen).

Fumarsaures Ammoniak. Das neutrale fumarsaure Ammoniak kann nicht durch Sättigung der Fumarsäure mit flüssigem Ammoniak und Abdampfen in fester Form dargestellt werden, weil es dabei, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, Ammoniak verliert, und in saures Salz übergeht. Das saure Salz bildet bei langsamem Verdampfen seiner Lösung groſse farblose Krystalle, die dem monoklinischen Systeme angehören und vierseitige Säulen sind, die durch Abstumpfung zweier Seitenkanten sechsseitig erscheinen. Es ist in Wasser und Weingeist löslich, wird aber von wasserfreiem Alkohol nicht aufgelöst. Es enthält 13,7 Proc. Ammoniak und besteht darnach nach Rieckher aus $2\, C_4HO_3 + NH_3 \,.\, HO$.

Fumarsaure Baryterde, $\overline{Fu} \,.\, BaO$. Wird erhalten, indem man concentrirte und warme Lösungen von essigsaurer Baryterde und Fumarsäure zusammenmischt. Es bildet dann einen weiſsen, körnig krystallinischen Niederschlag, welcher, wenn die Lösungen nicht sehr concentrirt sind, erst nach Umrühren mit einem Glasstab sich ausscheidet und sich dann an den Stellen des Glases, welche mit diesem gerieben wurden, ansetzt. Von Wasser, Weingeist, verdünnten Säuren und wässeriger Fumarsäure wird es in geringer Menge aufgelöst. Das so gebildete Salz enthält nach Rieckher kein Wasser. Ein wasserhaltiges

Salz entsteht nach Winckler, wenn man eine Lösung von fumarsaurem Kali mit Chlorbaryum vermischt und die Mischung stehen lässt. Es scheidet sich dann allmälig in kleinen, glänzenden Prismen ab, die in Wasser wenig löslich sind und durch Erhitzen auf 100⁰ 15 Proc. Wasser verlieren. Bei der Aufbewahrung werden sie, selbst in einem verschlossenen Gefäſse, nach einiger Zeit undurchsichtig und milchweiſs.

Fumarsaures Bleioxyd. Das neutrale Salz, $\overline{Fu}.PbO$, entsteht als weiſser schwerer Niederschlag durch Vermischen von neutralem essigsauren Bleioxyd mit Fumarsäure. Es ist in heiſsem Wasser löslich, bildet daher, wenn die Flüssigkeiten heiſs und hinreichend verdünnt zusammengemischt werden, keinen Niederschlag, krystallisirt dann aber beim Erkalten in feinen flimmernden Nadeln. In verdünnter Salpetersäure ist es löslich; von kaltem Wasser wird es sehr wenig, von Alkohol gar nicht aufgelöst. Mit salpetersaurem Bleioxyd scheint es ein krystallisirbares Doppelsalz zu bilden. Es enthält 2 At. Wasser, die es bei 100⁰ verliert. Vermischt man dagegen einen Bleiessig, der hauptsächlich neutrales und nur wenig basisches Salz enthält, bei einem groſsen Ueberschuss an Wasser mit Fumarsäure, so entsteht ein weiſser voluminöser Niederschlag, welcher aus $\overline{Fu}.PbO + 3$ aq. besteht und das Wasser ebenfalls bei 100⁰ verliert. — Ein basisches Salz, $\overline{Fu}.3PbO$, entsteht, wenn das neutrale Salz mit Ammoniak behandelt, oder basisch essigsaures Bleioxyd mit Fumarsäure gefällt wird. Es bildet ein weiſses unlösliches Pulver, und enthält Wasser, welches erst bei 200⁰ vollständig entweicht. Ein anderes basisches Salz, welches aus $2\overline{Fu}.3PbO$ besteht, wird erhalten durch Fällung von basisch essigsaurem Bleioxyd mit saurem fumarsauren Kali. Es bildet einen weiſsen voluminösen Niederschlag, enthält Wasser, welches es bei 130⁰ verliert, und kann, wie das vorhergehende Salz, ohne Zersetzung bis 230⁰ erhitzt werden (Rieckher).

Fumarsaures Eisenoxyd entsteht als zimmetbrauner voluminöser Niederschlag, wenn säurefreies Eisenchlorid mit fumarsaurem Kali vermischt wird. Das so gebildete Salz besteht aus $2\overline{Fu}.Fe_2O_3$. Das neutrale Salz ist nicht bekannt. Eisenoxydhydrat wird von Fumarsäure nicht aufgelöst.

Fumarsaures Kali, neutrales, $\overline{Fu}.KO + 2$aq. Krystallisirt beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung, wobei es gern efflorescirt, in kleinen glänzenden, gestreiften Säulen, oder in geschoben vierseitigen Tafeln, die bei 100⁰ verwittern und das Wasser verlieren. Es ist leicht löslich in Wasser, weniger in Weingeist, und kann aus concentrirten wässerigen Lösungen durch Alkohol gefällt werden. Dabei wird es oft als flüssige Masse abgeschieden, die erst nach längerer Zeit sich zu einem krystallinischen Pulver umsetzt, welches dann ebenfalls 2 At. Wasser enthält. — Saures fumarsaures Kali, $\overline{Fu}.KO + \overline{Fu}.HO$, wird dargestellt, indem man 1 Thl. Fumarsäure genau mit Kali neutralisirt und dann noch 1 Thl. Fumarsäure hinzufügt. Beim Abdampfen der Flüssigkeit krystallisirt es in Nadeln oder schmalen, vierseitigen, an den Enden quer abgestumpften Prismen. Es schmeckt und reagirt sauer und ist schwer löslich in kaltem Wasser. Von heiſsem Wasser wird es leicht, von kochendem Alkohol nur in geringer Menge aufgelöst. Es verliert in der Wärme kein Wasser, und löst andere Basen, z. B. Antimonoxyd, nicht auf. Vermischt man die concentrirte Lösung

des neutralen Salzes mit Essigsäure, so scheidet sich ein saures Salz ab, welches wahrscheinlich dieselbe Zusammensetzung hat.

Fumarsaure Kalkerde, $\overline{Fu}.CaO + 3aq$. Wird wie das Barytsalz dargestellt, indem man die gemischte Flüssigkeit abdampft, wobei das Salz sich in kleinen, harten, glänzenden Krystallen ansetzt. In gleicher Weise kann es auch aus Chlorcalcium und fumarsaurem Kali dargestellt werden, wobei es sich ebenfalls erst beim Abdampfen allmälig ausscheidet. Es ist, nachdem es einmal starre Form angenommen hat, sehr schwer löslich in Wasser. Von Alkohol wird es gar nicht aufgelöst. Bei 100° verliert es seinen Wassergehalt. Es ist im Saft der *Fumaria officinalis* enthalten, und scheidet sich aus dem wässerigen Extract dieser Pflanze allmälig in bräunlichen Krystallkörnern ab.

Fumarsaures Kobaltoxyd, $\overline{Fu}.CoO + 3aq.$, wird erhalten, indem man ein Gemisch von essigsaurem Kobaltoxyd und Fumarsäure durch Abdampfen concentrirt und dann mit Alkohol vermischt, wodurch das Salz ausgeschieden wird. Es bildet ein rosenrothes, in Wasser leicht lösliches Pulver, und lässt sich durch Verdunsten der Lösung nicht krystallisirt erhalten.

Fumarsaures Kupferoxyd, $\overline{Fu}.CuO + 3aq$. Wird dargestellt, indem man eine Auflösung von neutralem essigsauren Kupferoxyd mit Fumarsäure erwärmt, bis die Säure sich gelöst hat. Es scheidet sich dann bald darauf als bläulichgrünes krystallinisches Pulver ab. In Wasser und Weingeist ist es sehr wenig löslich; von wässeriger Fumarsäure wird es auch nicht in gröſserer Menge aufgelöst. Es verliert bei 100° 2 At., bei 200° den ganzen Wassergehalt. Von wässerigem Ammoniak wird es beim Erwärmen mit dunkelblauer Farbe aufgelöst, und diese Lösung setzt beim freiwilligen Verdunsten kleine dunkelblaue Octaëder ab, die fumarsaures Kupferoxyd-Ammoniak zu seyn scheinen. Durch Vermischen mit Alkohol wird dasselbe Salz in feinen blauen, seidenglänzenden Nadeln abgeschieden.

Fumarsaures Manganoxydul, $\overline{Fu}.MnO + 3aq$. Kann auf ähnliche Art, wie das Kupfersalz, dargestellt werden, und bildet ein gelblichweiſses Pulver, welches in Wasser wenig, in Alkohol gar nicht löslich ist, und bei 100° wasserfrei wird.

Fumarsaures Natron, neutrales, $\overline{Fu}.NaO$, krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung, je nach der Concentration derselben, in feinen seideglänzenden Nadeln oder in regelmäſsigen Säulen, die 3 At. Wasser enthalten, welches bei 200° und gröſstentheils schon bei 100° entweicht. Durch Alkohol wird es aus der Lösung als krystallinisch körniges Pulver gefällt, welches nur 1 At. Wasser enthält. Es ist in Wasser sehr leicht auflöslich. Versucht man auf ähnliche Art, wie bei dem entsprechenden Kalisalz, saures fumarsaures Natron darzustellen, so erhält man beim Abdampfen ein in warzenförmig vereinigten Blättchen krystallisirtes, in wässerigem Weingeist ziemlich lösliches Salz, aus welchem durch Erhitzen, selbst schon bei 200°, ein groſser Theil der Säure sich verflüchtigt, so dass sie sich an einem über das Gefäſs gelegten Uhrglase sublimirt. Es ist darnach zweifelhaft, ob dieses Salz nicht ein bloſses Gemenge von neutralem Salz mit Fumarsäurehydrat ist.

Fumarsaures Nickeloxyd, $\overline{Fu}.NiO + 4aq$. Wird wie das Kobaltsalz dargestellt. Es bildet ein hellgrünes, in Wasser und wässerigem Weingeist lösliches Pulver, welches bei 100° 26,5 Proc., bei

200⁰ den ganzen Wassergehalt verliert. Seine wässerige Lösung kann zur Syrupdicke verdampft werden, ohne dass sie krystallisirt.

Fumarsaures Quecksilberoxydul, $\overline{Fu}.Hg_2O$. Bildet sich als weifser, schwerer, krystallinischer Niederschlag, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit Fumarsäure oder einem fumarsauren Alkali vermischt wird. Es enthält kein Wasser und erleidet bei 100⁰ keine merkliche Veränderung.

Fumarsaures Quecksilberoxyd. Quecksilberchlorid giebt mit fumarsaurem Alkali einen gelblichweifsen Niederschlag, welcher sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge von einem weifsen krystallinischen und einem gelben, nadelförmig krystallisirten Salz zu erkennen giebt. Durch Fumarsäure werden Quecksilberchlorid oder salpetersaures Quecksilberoxyd nicht zersetzt.

Fumarsaures Silberoxyd, $\overline{Fu}.AgO$. Wird durch Fumarsäure oder fumarsaures Alkali aus salpetersaurem Silberoxyd gefällt, und bildet einen weifsen Niederschlag, welcher kein chemisch gebundenes Wasser enthält, und in Salpetersäure löslich, in Wasser dagegen ganz unlöslich ist. Beim Erhitzen bis zur anfangenden Zersetzung zeigt dieses Salz eine lebhafte Verpuffung. In wässerigem Ammoniak löst es sich auf, und aus dieser Lösung krystallisirt beim Verdunsten ein Salz in farblosen Nadeln, welches fumarsaures Silberoxyd-Ammoniak zu seyn scheint.

Fumarsaure Strontianerde, $\overline{Fu}.SrO + 3$ aq., kann auf ähnliche Art, wie das Barytsalz, dargestellt werden, welchem es auch sehr ähnlich ist. Bei 200⁰ wird es wasserfrei.

Fumarsaure Talkerde, $\overline{F}.MgO$. Eine mit Fumarsäure versetzte Lösung von essigsaurer Talkerde giebt beim Abdampfen einen syrupförmige Masse, aus welcher sich nichts abscheidet. Lässt man daraus bei 100⁰ den gröfsten Theil der Essigsäure abdampfen, und übergiefst dann den Rückstand mit Alkohol, so bleibt die fumarsaure Talkerde als weifses Pulver ungelöst. Sie ist in Wasser leicht löslich, und bleibt beim Verdunsten der Lösung als gummiähnliche Masse zurück. Durch Alkohol wird sie aus der concentrirten wässerigen Lösung gefällt. Sie enthält 4 At. Wasser, von welchem die Hälfte bei 100⁰, der Rest bei 200⁰ entweicht.

Fumarsaures Zinkoxyd, $\overline{Fu}.ZnO$. Wird erhalten, indem man in essigsaurem Zinkoxyd in der Wärme Fumarsäure auflöst, und die Flüssigkeit verdunsten lässt. Es krystallisirt dann in vierseitigen Prismen, die in Wasser und verdünntem Weingeist löslich sind, und auf 2 At. Salz 3 At. Wasser enthalten, welches bei 120⁰ entweicht. Bei sehr langsamem Verdunsten bildet es Krystalle, die an der Luft verwittern, und auf 1 At. Salz 4 At. Wasser enthalten. Durch Behandlung von Zinkoxyd mit Fumarsäurelösung bildet es sich sehr langsam.

Schn.

Fumigation, Räucherung, s. Desinfection, Bd. II. S. 523.

Fungin nannte Braconnot das Skelett oder die Zellensubstanz der Pilze (Schwämme), welche erhalten wird, wenn man dieselben auspresst und dann nach einander mit Wasser, Alkohol und verdünnten Alkalien auszieht. Es bildet, auf diese Art dargestellt, eine faserige, wenig elastische Masse von gelblichweifser Farbe und fadem Geschmack.

Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen, und entwickelt dabei neben anderen Producten Essigsäure und Ammoniak. Beim Verbrennen hinterlässt es eine beträchtliche Menge einer weifsen Asche, die viel phosphorsauren Kalk enthält. In Berührung mit Wasser der Luft ausgesetzt, geräth es in Fäulniss, entwickelt Schwefelwasserstoff, und verbreitet einen ähnlichen Geruch wie thierische Substanzen. Durch Schwefelsäure wird es verkohlt, durch Salpetersäure in eine gelbe bittere Materie verwandelt, indem zugleich Oxalsäuse und Blausäure entstehen. Mit heifser Salzsäure bildet es eine gallertartige Lösung, die durch Alkali gefällt wird. Beim Kochen mit concentrirtem Kali wird es ebenfalls zu einer schleimigen Flüssigkeit gelöst, aus welcher durch Säuren ein flockiger Niederschlag abgeschieden wird. Legt man es in Galläpfelauszug, so schlägt es Gerbsäure daraus nieder und nimmt eine braungraue Farbe an. Das sogenannte Fungin ist hiernach wahrscheinlich ein Gemenge der Zellensubstanz der Pilze mit einer stickstoff- und schwefelhaltigen Materie, die schwierig davon zu trennen ist und eine nähere Untersuchung verdient. *Schn.*

Funken, elektrischer, s. Bd. II. S. 850.

Furfurin. Von Fownes entdeckte, aus dem Furfurolamid künstlich erzeugte organische Salzbasis. Formel: $C_{30}H_{12}N_2O_6$.

Zusammensetzung:

30 Aeq.	Kohlenstoff	2250	67,1
12 „	Wasserstoff	150	4,5
2 „	Stickstoff	350	10,4
6 „	Sauerstoff	600	18,0
1 Aeq.	Furfurin =	3350	100,0

Furfurolamid, mit einer grofsen Menge verdünnter Kalilauge gekocht, löst sich darin ohne Ammoniakentwickelung vollständig auf, und beim Erkalten scheidet sich Furfurin in Gestalt weifser seidenglänzender Nadeln ab. Es besitzt mit jenem gleiche procentische Zusammensetzung und da aufserdem kein anderes Product auftritt, so muss es durch metamerische Umsetzung der Elemente des Furfurolamids entstanden seyn.

Fownes giebt zur Darstellung der reinen Basis folgende Vorschrift. Im luftleeren Raum getrocknetes Furfurolamid wird in ein grofses Volumen verdünnter siedender Kalilauge eingetragen und damit zehn bis funfzehn Minuten gekocht; das Furfurin scheidet sich während dessen als schweres gelbliches Oel ab, welches sich beim Erkalten der Flüssigkeit zu Boden setzt und zuletzt krystallinisch erstarrt. Auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, wird es nachher in einer grofsen Menge verdünnter kochender Oxalsäure aufgelöst; beim Erkalten der heifs filtrirten Flüssigkeit scheiden sich dunkel gefärbte Krystalle von unreinem sauren oxalsauren Furfurin ab, welche auf einem Filter gewaschen und gepresst, darauf wieder in heifsem Wasser gelöst und mit gereinigter Thierkohle behandelt werden. Die siedend heifs filtrirte Lösung lässt alsdann jenes Salz in weifsen, reinen Krystallen fallen, aus deren verdünnter Auflösung in einer reichlichen Menge kochenden Wassers man durch Zusatz von Ammoniak die Basis rein und ungefärbt erhält.

Das Furfurin, aus heifsem Wasser krystallisirt, bildet weifse seidenglänzende, dem Caffeïn ähnliche Nadeln, welche sich an der Luft nicht verändern, geruch- und fast geschmacklos sind, und sich in Alkohol und Aether schon in der Kälte leicht lösen. In kaltem Wasser ist es kaum löslich; von siedendem Wasser bedarf es 135 Thle. zur Auflösung. Schon unter 100⁰ schmilzt es zu einer schweren, fast farblosen ölartigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zuerst die Consistenz eines Harzes annimmt, zuletzt krystallinisch erstarrt. An offener Luft stark erhitzt entzündet es sich und verbrennt mit rother rufsender Flamme, mit Hinterlassung einer Spur von Kohle. Seine Auflösung in Alkohol oder heifsem Wasser besitzt eine starke alkalische Reaction. Von verdünnten Säuren wird es mit Leichtigkeit gelöst, und von den Alkalien unverändert ausgefällt. Seine basischen Eigenschaften sind so grofs, dass es aus dem Chlorammonium beim Kochen Ammoniak austreibt und sich der Säure bemächtigt. *H. K.*

Furfurinsalze. Das Furfurin bildet mit den meisten Säuren lösliche krystallisirende Salze, nur das salzsaure Platin- und Quecksilber-Doppelsalz bildet unlösliche Niederschläge. Die auflöslichen Salze besitzen einen stark bitteren Geschmack.

Chlorwasserstoffsaures Furfurin: $C_{30}\,H_{12}\,N_2\,O_6 \,.\, HCl + 2\,aq.$, durch Sättigung von verdünnter Salzsäure mit der freien Basis erhalten, krystallisirt in feinen seidenglänzenden, dem salzsauren Morphin ähnlichen Nadeln, welche auch im Vacuum über Schwefelsäure ihren Glanz behalten. Seine wässerige Auflösung reagirt neutral, in überschüssiger Salzsäure ist es weniger löslich.

Platindoppelsalz: $C_{30}H_{12}N_2O_6 \,.\, HCl + PtCl_2$, scheidet sich beim Vermischen wässeriger Lösungen von salzsaurem Furfurin und Platinchorid als hellgelber krystallinischer Niederschlag ab, welcher sich beim Kochen der Flüssigkeit schwärzt und zersetzt. Im trockenen Zustande erhitzt, schmilzt er, wird schwarz und bläht sich unter Ausstofsung ammoniakalischer Dämpfe zu einer voluminösen Masse auf.

Salpetersaures Furfurin: $C_{30}H_{12}N_2O_6, HO \,.\, NO_5$ bildet harte, durchsichtige glänzende Krystalle von grofser Schönheit, die in trockener Luft undurchsichtig werden und effloresciren. Es ist im Wasser leicht, in Salpetersäure sehr schwer löslich.

Oxalsaures Furfurin: Das neutrale Salz ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt aus einer sehr concentrirten Lösung, gleich dem salzsauren Salze in Büscheln von feinen Nadeln. Das saure Salz: $C_{30}\,H_{12}N_2O_6, HO \,.\, C_2O_3 + HO \,.\, C_2O_3$ ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; aus einer heifs gesättigten Lösung krystallisirt es beim langsamen Erkalten in durchsichtigen Tafeln, ähnlich dem oxalsauren Harnstoff, welche auch im Vacuum über Schwefelsäure ihren Glanz behalten. Ihre Auflösung reagirt stark sauer.

Das essigsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, äufserst schwierig krystallisirbar. *H. K.*

Furfurol (künstliches Ameisenöl). Das in dem Artikel Ameisenöl (Bd. I S. 296) beschriebene Oel, welches Döbereiner durch Destillation von Zucker mit Schwefelsäure und Braunstein gewonnen

hat, ist später von Stenhouse[1]) und Fownes[2]) genauer untersucht. Stenhouse hat gefunden, dass der Zusatz von Braunstein bei jener Darstellung überflüssig ist, und dass dasselbe Oel erhalten wird, wenn man Weizenmehl oder Sägespäne mit einem gleichen Gewichte Schwefelsäure, welche zuvor mit ebenso viel Wasser verdünnt ist, aus einem geräumigen Gefäfse destillirt, bis die anfangs sich stark aufblähende Masse völlig trocken geworden ist. Das Destillat soll mit einem gleichen Volumen Wasser vermischt, auf den Rückstand wieder zurückgegossen und noch einmal davon abdestillirt werden. Die so erhaltene, von Ameisensäure und schwefliger Säure saure milchige Flüssigkeit wird mit Kalkhydrat gesättigt und destillirt, bis etwa $\frac{4}{5}$ davon übergegangen sind, das Destillat alsdann mit Chlorcalcium versetzt und abermals destillirt, wobei in Wasser untersinkende Oeltropfen übergehen. Man erhält davon etwa $\frac{1}{2}$ Procent vom Gewichte des angewandten Mehls. Das durch Chlorcalcium entwässerte reine Oel bildet eine klare, beinahe farblose, sich nach und nach bräunende Flüssigkeit von einem durchdringenden, dem Cassiaöl ähnlichen Geruch und 1,1006 (1,168 Fownes) specif. Gewicht bei + 16°. Es siedet bei 168° (161°,6 Fownes), ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender rufsender Flamme. Wasser, Alkohol und Aether, besonders die beiden letzteren, lösen es mit Leichtigkeit auf.

Es ist von Stenhouse und Fownes mit gleichen Resultaten analysirt. Ersterer stellte dafür die Formel, $C_5H_2O_2$ auf; letzterer auf das Verhalten des Oeles gegen Ammoniak gestützt, verdreifacht dieselbe und drückt seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{15}H_6O_6$ aus. Fownes nennt es Furfurol (von *Furfur*, Kleie und *Oleum*).

Das Furfurol zeigt gegen Säuren und Alkalien folgendes Verhalten: Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit purpurrother Farbe; durch Zusatz von Wasser wird das Oel wieder abgeschieden. Mit der Säure erhitzt, wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure verkohlt. Auf ähnliche Weise verhält es sich gegen concentrirte Salzsäure. Von Salpetersäure wird es unter stürmischer Entwickelung von salpetriger Säure in Oxalsäure verwandelt. Kalium wirkt in der Kälte wenig darauf ein, aber bei geringer Temperaturerhöhung findet eine energische Reaction Statt, indem es damit unter Abscheidung von Kohle und starker Lichtentwickelung heftig explodirt. Kali löst das Oel in der Kälte langsam zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, woraus durch Säuren eine harzartige Substanz gefällt wird. Ueber das Verhalten des Furfurols gegen Ammoniak s. d. folgenden Artikel.

H. K.

Furfurolamid. Mit diesem Namen belegt Fownes eine feste krystallinische Substanz, welche man erhält, wenn Furfurol mit den sechsfachen Volumen einer gesättigten Ammoniaklösung längere Zeit in Berührung ist. Es verwandelt sich dabei nach und nach gänzlich in eine gelblich weifse voluminöse feste Masse, welche in Wasser vollkommen unlöslich ist. Durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, besitzt es folgende Zusammensetzung: $C_{15}H_6NO_3$. Es besteht daher aus 1 At.

---

1) Annalen der Chemie, Bd. XXXV. S. 301.
2) Annalen der Chemie, Bd. LIV. S. 52.

Furfurol und 1 Aeq. Ammoniak minus 3 Aeq. Wasser. Es sind bis jetzt keine Thatsachen bekannt, welche zur Begründung einer Ansicht über seine chemische Constitution einen sicheren Anhaltspunkt gewähren. Fownes betrachtet sie als eine Amidverbindung.

Das Furfurolamid bildet im reinen und trockenen Zustande ein blassgelbes, beinahe weifses, geruchloses, im kalten Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether leicht lösliches Pulver, und krystallisirt aus einer heifs gesättigten alkoholischen Lösung beim Erkalten in büschelförmig gruppirten dünnen kurzen Nadeln. Kochendes Wasser und Alkohol zerlegen es nach und nach wieder in Ammoniak und Furfurol, eine Metamorphose, welche es selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Atmosphäre, jedoch nur sehr langsam, erleidet. Aehnlich verhalten sich Säuren, welche augenblicklich ein Ammoniaksalz erzeugen und Furfurol abscheiden. Beim Erhitzen schmilzt es, entzündet sich und verbrennt mit rufsender Flamme und Hinterlassung eines geringen kohligen Rückstandes.

Alkalien verwandeln das Furfurolamid in eine isomere organische Basis, s. Furfurin. *H. K.*

Fuscin, aus dem Thieröl dargestellte organische Basis von unbekannter Zusammensetzung. S. Thieröl.

Fuscit, eine Varietät des gemeinen Skapoliths (s. d.), die sich von demselben durch ihre schwarze Färbung unterscheidet. *Th. S.*

Fuselöl. Bei der weingeistigen Gährung der eingemeischten Kartoffeln, des Getreides und der abgepressten Weintrebern bilden sich ölartige flüssige Körper, die bei der Destillation der gegohrnen Flüssigkeiten, namentlich zu Ende der Operation, bald in reicherem, bald in geringerem Mafse mit übergehen und gewonnen werden. Diese drei Körper sind jedoch wesentlich von einander verschieden und werden mit Unrecht unter einem Namen zusammengefasst, da sie nur darin, dass sie ölartige Körper sind und sämmtlich weniger Sauerstoff als der Zucker und die eiweifs- und kleberartigen Substanzen enthalten, eine Aehnlichkeit unter einander haben. Ihrer chemischen Natur nach haben sie gar keinen Zusammenhang. Das bei der Destillation von Kartoffelbranntwein übergehende Oel ist unreines Amyloxydhydrat (s. dieses, Supplement). An der Luft nimmt es Sauerstoff auf und reagirt alsdann sauer. Es ist in Wasser fast unlöslich, ertheilt ihm aber seinen widerlichen Geruch. Mit Alkohol ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Oefteres Schütteln mit Wasser entzieht ihm denselben. Es bildet sich offenbar erst unter besonderen Umständen bei der Gährung, die jedoch noch nicht hinreichend ermittelt sind. Man hat beobachtet, dass es in reichlicherer Menge auftritt, wenn die gährende Flüssigkeit durch Zusatz von Kalk oder Asche vor jeder freien Säurebildung gehindert wird. Es entsteht offenbar durch einen Desoxydationsprocess bei der wechselseitigen Einwirkung des Stärkemehls und der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Kartoffeln, denn man weifs, dass reine Kartoffelstärke, durch Schwefelsäure in Zucker verwandelt und mit Hefe in Gährung versetzt, völlig fuselfreien Alkohol liefert. Die Melasse von Runkelrüben giebt bei der Gährung ebenfalls eine grofse Menge Fuselöl.

Bei der weingeistigen Gährung von Getreide und nachheriger Destillation erhalten wir in dem Spiritus gelöst ebenfalls durch Wasser abscheidbares dickes Oel, welches, wie Mulder gezeigt hat, aus einer der Oenanthsäure gleich zusammengesetzten Säure besteht, und auch Margarinsäure enthält (Kolbe); diesen ist noch ein neutrales Oel, das sogenannte Kornöl, beigemengt, welches schon in dem Getreide zu präexistiren scheint. Die Säure hat sich nicht ätherificirt, denn es befand sich in der Flüssigkeit nur Essigsäure, die die Aetherbildung anderer Säuren nicht zu befördern vermag. Wird das Getreide-Meischgut aber mit ätherischen, ölhaltigen Substanzen wie bei der Biergährung mit Hopfen gemengt, so findet keine Bildung von Fusel Statt. Man weiſs, dass ätherische Oele stets hindernd auf die Gährung einwirken; Senföl und brenzliche Oele heben, in einiger Menge zugesetzt, die Wirkung der Hefe auf Zucker gänzlich auf; das Hopfenöl scheint in dieser Weise die Einwirkung der Hefe auf den aus dem Getraide gebildeten Zucker zu beschränken, die Fuselbildung zu hindern. Man erhält das Getreidebranntweinfuselöl als eine grünlich braune schmierige Masse von betäubendem, höchst unangenehmem Geruch auf dem wollenen Tuche angesammelt, durch welches man den aus dem Kühlrohre laufenden Kornspiritus zu filtriren pflegt. Rectificirt man einige Eimer Lutter bei möglichst niedriger Temperatur, so bleibt das meiste Fuselöl im Phlegma; wenn man dieses alsdann mit so viel Kochsalz versetzt, als es lösen kann, und darauf bei verstärktem Feuer destillirt, so geht das Fuselöl mit dem Wasser über und kann leicht davon abgenommen werden.

Bei der Weingährung sind andere leicht lösliche Säuren neben den Zucker- und Hefebestandtheilen in der Flüssigkeit vorhanden, die sich bildende Oenanthsäure wird dadurch befähigt, sich zu ätherificiren. Es entsteht Oenanthsäure-Aether, der sich in dem Weine, wie in dem aus Weintrebern gewonnenen Sprit nachweisen lässt. (S. Fermentoleum und Entfuseln.) *V.*

Fustikholz s. **Fisetholz**, Bd. III. S. 137.

Fustin nennt Preiſser [1]) das krystallinische Pigment des Fisetholzes (s. d.), welches nach ihm im reinen Zustande erhalten werden soll, wenn man aus dem wässerigen Decoct zuerst die Gerbsäure durch Thierleim niederschlägt, die filtrirte schwach olivengelb gefärbte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, und den Rückstand wieder in Aether auflöst. Nachdem der gröſste Theil des Aethers durch Destillation entfernt ist, wird die rückständige Flüssigkeit mit Wasser versetzt, dann mit Bleioxydhydrat gefällt und die gelbe Bleiverbindung, im Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die abfiltrirte klare Auflösung setzt beim Verdampfen (im Vacuum?) Fustin in kleinen gelblichen Krystallen ab, welche durch Waschen mit ein wenig Aether leicht zu reinigen sind.

Die Zusammensetzung des Fustins ist unbekannt. Es besitzt einen bitteren Geschmack, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, und wird im aufgelösten Zustande an der Luft rasch gelb gefärbt. — Den dabei gebildeten gelben Farbstoff nennt Preiſser Fustein. — Von Schwefel-

[1]) Journal für pract. Chem. Bd. XXXII. S. 161.

säure und Salpetersäure wird es ebenfalls gelöst und dabei lichtgelb gefärbt. Schwefelsaures Eisenoxyd färbt es dunkel olivengrün, Kali, Natron und Ammoniak ertheilen ihm augenblicklich eine schön rothe Farbe. Mit essigsaurem Bleioxyd bildet es einen weifsen, nach und nach gelb werdenden Niederschlag. *H. K.*

G.

Gaareisen (Gahreisen), eine Eisenstange, mit welcher man beim Gaarmachen des Kupfers untersucht, ob letzteres den erforderlichen Grad der Gaare erreicht hat. Zu diesem Zwecke wird das Gaareisen mit seinem einen Ende in das flüssige Kupfer getaucht und dessen Gaare nach der Beschaffenheit des Gaarspans — des beim Herausziehen der Eisenstange daran haftenden, erstarrten Kupfers — zu beurtheilen gesucht. — Unter Gaareisen versteht man ferner mitunter das gaare Roheisen (s. Eisen, Gewinnung, Bd. II. S. 724). *Th. S.*

Gaarheerd. Mit diesem Namen belegt man vorzugsweise drei Arten von Heerdöfen (s. d.) nämlich 1. den grofsen Kupfer-Gaarheerd, 2. den kleinen Kupfer-Gaarheerd, und 3. den zum Hammergaarmachen des Kupfers dienenden Heerd. Die Beschreibung dieser Oefen und der darin ausgeführten Processe s. Kupfer, Gewinnung. *Th. S.*

Gaarkupfer. Es giebt zwei Arten von Gaarkupfer: Heerd-Gaarkupfer und Hammer-Gaarkupfer. Das Heerd-Gaarkupfer oder heerdgaare Kupfer wird durch einen oxydirenden Schmelz-Process (das Gaarmachen) aus dem Schwarzkupfer (s. d.) gewonnen. Durch diesen Process sucht man die im Schwarzkupfer vorhandenen fremden Bestandtheile aus demselben zu entfernen, was aber, wenigstens hinsichtlich gewisser Verunreinigungen, gewöhnlich nur theilweise erreicht wird. Auch das beste Heerd-Gaarkupfer ist daher nicht chemisch rein, um so weniger als es zugleich eine gröfsere oder geringere Menge Kupferoxydul enthält, welche bei jenem oxydirenden Schmelzen gebildet wurde; aufserdem können darin vorkommen: kleine Mengen von Eisen, Zink, Blei, Silber, Nickel, Antimon, Arsenik, Phosphor und zuweilen auch noch von anderen Stoffen. Schwefel pflegt es nur selten zu enthalten, weil sich dieser während des Gaarmachens leicht oxydirt und verflüchtigt. Der Kupferoxydul-Gehalt beträgt gewöhnlich zwischen 1 und 3 Procent. Der Gesammtgehalt an den übrigen fremden Bestandtheilen variirt bei verschiedenen Gaarkupfern sowohl der Quantität als der Qualität nach; bei einigen erreicht er noch nicht ½ Proc., bei anderen übersteigt er 2 Proc. Ob unter den Verunreini-

gungen des Heerd-Gaarkupfers auch kleine Quantitäten Silicium, Aluminium, Magnesium und Kalium auftreten, wie mehrfach behauptet worden, dürfte bisher nicht mit vollkommner Evidenz dargethan seyn. Im Handel kommt das Heerd-Gaarkupfer gewöhnlich in der Gestalt von kreisrunden Scheiben (Rosette-Kupfer) vor, welche theils durch das im Kupfer vorhandene, theils durch das auf seiner Oberfläche ausgeschiedene Kupferoxydul eine weit intensivere (licht kirschrothe) Farbe besitzen als das reine Kupfer. Diese Scheiben werden durch das wiederholte Abheben (Scheibenreifsen, Spleifsen) der Krusten des im Gaarheerde erstarrenden Kupfers erhalten. — Das Hammer-Gaarkupfer wird durch ein reducirendes Schmelzen aus dem Heerd-Gaarkupfer genommen. Letzteres ist, wegen seines beträchtlichen Gehaltes an Kupferoxydul, zur Verarbeitung unter dem Hammer oder zwischen Walzen nicht geschmeidig genug; durch jenes Schmelzen wird das Kupferoxydul reducirt, bei zu lange fortgesetzter reducirender Behandlung aber leicht ein kleiner Kohlengehalt in's Kupfer gebracht, welcher dessen Geschmeidigkeit, besonders bei erhöhter Temperatur, sehr beeinträchtigt. Nach Karsten soll dies schon bei einem Kohlegehalt von 0,05 Proc der Fall seyn. Was die zuvor erwähnten Verunreinigungen des Heerd-Gaarkupfers betrifft, so können dieselben, mit Ausnahme des eigentlich nicht als Verunreinigung zu betrachtenden Kupferoxyduls, durch einen Reductions-Process natürlich nicht erheblich vermindert werden; unreines Heerd-Gaarkupfer giebt daher stets ein ebenso unreines Hammer-Gaarkupfer. Die fremden Bestandtheile des letzteren äufsern ihre schädliche Wirkung auf die Geschmeidigkeit des Kupfers in sehr verschiedenem Grade. Durch eine Beimengung von Eisen wird das Kupfer sowohl roth- als kaltbrüchig; ob sich dieser Einfluss, wie einige Metallurgen annehmen, schon bei einer Spur Eisen in merkbarem Grade zeigt, dürfte zweifelhaft seyn. Ein Zinkgehalt von $\frac{1}{2}$ Proc. macht das Kupfer sehr merkbar rothbrüchig. Antimon und Arsenik bewirken, selbst wenn dieselben nur in sehr geringen Mengen (von $\frac{1}{10}$ Proc. und darunter) vorhanden sind, sowohl Rothbruch als Kaltbruch. Einen gleichen schädlichen Einfluss, jedoch in bedeutend schwächerem Grade, hat ein Bleigehalt zur Folge. Dagegen scheint das Kupfer durch einen kleinen, 1 Proc. nicht übersteigenden Silbergehalt an seiner Geschmeidigkeit nichts zu verlieren.

Th. S.

Gaarmachen nennt man die Schmelzprocesse, vermittelst welcher das Schwarzkupfer in Gaarkupfer (s. d.) umgewandelt wird.

Th. S.

Gaarschlacken heifsen die beim Gaarmachen des Kupfers sich bildenden Schlacken, welche gröfstentheils aus Kupferoxydul bestehen, aufserdem aber die Oxyde derjenigen Metalle enthalten, welche dem Schwarzkupfer beigemengt waren und deren Entfernung der Zweck des Gaarmachens ist. Die zu Anfang des Gaarprocesses fallenden Schlacken sind die unreinsten, die zuletzt gebildeten bestehen fast nur aus Kupferoxydul. Vermittelst eines reducirenden Schmelzens wird aus den Gaarschlacken ein unreines Kupfer, das Gaarschlakkenkupfer erhalten.

Th. S.

Gaarsieden nennt man bei der Fabrikation der Vitriole und anderer Salze das letzte Einkochen der Lauge, durch welches dieselbe

den zum Krystallisiren erforderlichen Concentrationsgrad erhält. Dem Gaarsieden geht das Rohsieden voraus. Auch bei der Seifenfabrikation kommt der Ausdruck Gaarsieden vor. *Th. S.*

Gabanholz, *Cam-Wood* (*Pao-Gaban*), von einer Art *Thespesia* (*Caesalpinia*) herstammend, ist eine geringe Sorte von Rothholz und wurde zuerst durch die Portugiesen aus Afrika, Sierra Leone, nach Europa gebracht[1]). Es kommt dem Holz von *Caesalpinia echinata*, St. Marthenholz oder Nicaraguaholz genannt, am nächsten. *V.*

Gabbro s. Diorit.

Gadolinerde s. Yttererde.

Gadolinit, ein nach Gadolin, dem ersten Zerleger desselben, benanntes Mineral, welches von Arrhenius zu Ytterby in Schweden entdeckt und zuerst von Geier im Jahre 1788 beschrieben wurde. Später hat man dasselbe an mehreren anderen schwedischen und norwegischen Fundorten angetroffen. Chemische Untersuchungen des schwedischen Gadolinits haben, aufser Gadolin, noch folgende Chemiker vorgenommen: Ekeberg, Klaproth, Berzelius, Thomson und Steele, Connell und Berlin. Die Resultate der vorzüglichsten dieser Analysen sind die nachstehenden.

	I.	II.	III	IV.	V.	VI.	VII.
Kieselerde	25,80	24,16	29,18	24,33	27,10	25,62	25,16
Beryllerde	—	—	2,00	11,60	5,90	—	—
Thonerde .	—	—	—	—	—	0,48	0,28
Yttererde .	45,00	45,93	47,30	45,00	36,54	50,00	45,53
Ceroxydul	16,69	16,90	3,40	4,33	14,31	7,90	6,08
Eisenoxydul	10,26	11,34	8,00	13,59	14,41	14,44	20,28
Manganoxydul . . .	—	—	1,30	—	—	—	—
Kalkerde .	—	—	3,15	—	0,45	1,30	0,50
Talkerde .	—	—	—	—	—	0,54	0,11
Kali und Natron .	—	—	—	—	—	0,37	0,41
Wasser . .	0,60	0,60	5,20	0,90	—	—	—
	98,35	98,93	99,63	99,75	98,71	100,65	98,45

I, II, III, Gadolinit von Finbo, Brodbo und Kårarfvet, nach Berzelius; IV, G. von nicht näher angegebenem — aber doch wahrscheinlich schwedischem — Fundorte, nach Thomson und Steele; V, G. von Fahlun, nach Connell; VI und VII, G. von Ytterby, nach Berlin. Zufolge späterer Analysen des letzteren Chemikers[2]) tritt auch im Gadolinit von Ytterby mitunter Beryllerde auf; bei vier Analysen fand er von einer Spur bis zu 4,80 Proc.

Der auf der Insel Hitteröe an der Südküste Norwegens vorkommende Gadolinit[3]) ergab bei zwei Analysen:

---

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XXV. S. 80.
[2]) Oefversigt af Kong. Vet. Acad. Förh. 1845, p. 86.
[3]) Poggend. Ann. Bd. LI. S. 407 und 465, Bd. LVI. S. 479.

Kieselerde .	.	25,59 —	25,78
Beryllerde	.	10,18 —	9,57
Yttererde .	.	44,96 —	45,67
Ceroxydul .	.	6,33 —	6,56
Eisenoxydul	.	12,13 —	12,79
Kalkerde .	.	0,23 —	0,34
		99,42	100,71

Eine chemische Formel für die Znsammensetzung des Gadolinits aufzustellen, ist vor der Hand noch nicht möglich, einerseits wegen der noch stets ungewissen Zusammensetzung der Beryllerde (Be_2O_3 oder BeO), anderseits wegen der nicht geschehenen näheren Zerlegung der im G. enthaltenen Yttererde und Ceroxydul in ihre Bestandtheile (Yttererde, Erbiumoxyd, Terbiumoxyd; Ceroxydul, Didymoxyd, Lanthanoxyd) und ihrer bisher nicht ermittelten Atomgewichte. Die sehr abweichenden Mengen der Beryllerde (von einer Spur bis zu 11,6 Proc.), welche nicht allein in Gadoliniten verschiedener, sondern zum Theil auch im Gadolinite eines und desselben Fundortes auftreten, scheinen die Annahme nicht zu unterstützen, dass die Beryllerde, gleich der Thonerde, zu den 2- und 3atomigen Basen (R_2O_3) gehöre. Inzwischen wäre es möglich, dass einer der genannten Bestandtheile der Yttererde oder des Ceroxyduls die Atomform R_2O_3 besäſse und die fehlende Beryllerde ersetzte; bis jetzt sind jedoch keine Thatsachen bekannt, welche dieser Vermuthung anderweitig Raum gäben. — Der Gadolinit ist von schwarzer Farbe, an den Kanten grünlich durchscheinend bis undurchsichtig, von fettartigem Glasglanze und graulich grünem Strich. Seine Härte übertrifft die des Feldspathes ein wenig; sein Bruch ist muschlig bis splittrig. Spec. Gewicht 4,22—4,35. Seine Krystallform scheint zum monoklinoëdrischen System zu gehören[1]). — Der Gadolinit gehört zur Classe jener interessanten Mineralien, welche man mit dem Namen der pyrognomischen bezeichnen kann (s. Pyrognomische Körper). Bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, zeigt derselbe — einige Varietäten ausgenommen — eine plötzliche Lichtentwicklung, ähnlich einem Verglimmen. Nach dem Eintreten dieses Licht-Phänomens, welches nach H. Rose auch mit Wärmeentwicklung verbunden ist, hat der G. von Hitteröe eine bedeutende Veränderung seines spec. Gewichts erlitten, ohne sein absolutes Gewicht verändert zu haben. Während ersteres vor der Feuererscheinung 4,35 war, beträgt es jetzt 4,63. Diese engere Anordnung seiner Molecüle ist — wie man besonders unter dem Mikroskope bemerkt — mit einer Verminderung seiner vorigen Opacität verbunden, sowie mit dem merkwürdigen Umstande, dass derselbe jetzt wenig oder gar nicht durch erhitzte Salzsäure angegriffen wird, während sich das unverglimmte Mineral leicht darin aufschlieſsen lieſs. — Der Gadolinit findet sich an den genannten Fundorten in granitischen, dem Urgneuse untergeordneten Gesteinen. *Th. S.*

Gaduin, eine in dem Leberthran von De Jongh aufgefundene, mit Basen Verbindungen eingehende Substanz.

Sie wird aus dem Leberthran erhalten, indem man denselben mit

[1]) Pogg. Ann. Bd. LXI. S. 636.

starker Natronlauge verseift, die Seife durch essigsaures Blei zersetzt, die erhaltene Bleiseife mit Aether extrahirt, der das margarinsaure Bleioxyd ungelöst zurücklässt, das ölsaure aber und das Gaduin auflöst. Die Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, die das Gaduin enthaltende und dadurch fast schwarz gefärbte Oelsäure mit concentrirter überschüssiger Natronlauge, in der die Seife nicht löslich ist, verseift, abgenommen, in kochendem Alkohol von 30° gelöst und unter 0° abgekühlt, wo sich die Seife ausscheidet, das Gaduin aber gröſstentheils gelöst bleibt. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure scheidet sich Gaduin aus.

Das Gaduin ist löslich in Alkohol, beim Verdampfen geht aber ein Theil desselben in den unlöslichen Zustand über; seine alkoholische Lösung wird durch essigsaures Blei gefällt. Die Zusammensetzung dieses durch Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigten Niederschlages wird durch die Formel: $C_{35}H_{22}O_8 . PbO$ ausgedrückt. Wird dieses Bleisalz durch Digestion mit kohlensaurem Natron zersetzt, und aus der Natronlösung das Gaduin durch Schwefelsäure niedergeschlagen und bei 140° getrocknet, so ist es der Formel $C_{35}H_{23}O_9$ entsprechend zusammengesetzt; wird die nicht getrocknete Säure in Alkohol gelöst und mit salpetersaurer Silberoxydammoniaklösung versetzt, so erhält man einen nach der Formel: $C_{35}H_{22}O_8 . AgO$ zusammengesetzten Niederschlag.

Das Gaduin ist in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol löslich, geruch- und geschmacklos, sehr dunkelbraun. Im getrockneten Zustande bildet es eine spröde, pulverisirbare Masse, die von Salpetersäure und Salzsäure nicht, wohl aber von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe gelöst wird, durch Wasser und Alkalien fällbar ist. In überschüssigem Alkali ist sie leicht löslich, durch Säuren fällbar. In Wasser vertheilt wird sie durch Chlorgas gebleicht. Beim Verbrennen riecht sie nach Essigsäure, dann nach Thran und hinterlässt etwas Asche.

Wird die alkoholische Lösung des Gaduins abgedampft, so entsteht bei jedesmaliger Wiederholung dieser Operation eine kleine Quantität einer unlöslichen Modification, die sich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnter Schwefelsäure nicht löst, auch von concentrirter Schwefelsäure, sowie Salzsäure, nur in ein schwarzes Pulver verwandelt wird, ohne sich reichlich zu lösen; concentrirte Salpetersäure nimmt sie allmälig ganz auf. In Alkalien ist sie mit rother Farbe löslich. Beim Verbrennen riecht sie nach Essigsäure. Bei 140° getrocknet hat sie dieselbe Zusammensetzung wie die lösliche Modification; hat die Temperatur beim Trocknen 110° nicht überstiegen, so entspricht ihre Zusammensetzung der Formel: $C_{39}H_{26}O_{12} = C_{35}H_{22}O_8 . C_4H_3O_3 + HO$ d. i. Gaduin, mit Essigsäure verbunden. Letztere scheint von der ersten Behandlung mit Essigsäure herzurühren und sehr fest anzuhängen [1]). *V.*

G ä h r u n g. Um zu einem klaren Begriffe über das Wesen und die Ursache der Gährung zu gelangen, ist es nothwendig, sich die eigenthümlichen Erscheinungen zu vergegenwärtigen, die man unter dem Namen der Fäulniss oder der Fäulnissprocesse begreift.

---

[1]) Pharm. Centralbl. 1843. S. 689. Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII. S. 362.

Die allgemeinsten Erfahrungen geben zu erkennen, dass alle organischen Wesen nach ihrem Tode eine Veränderung erleiden, in deren Folge ihre Leiber von der Oberfläche der Erde allmälig verschwinden. Nach den Beobachtungen der Kolonisten in Amerika ist von einem gefällten starken Baume, welcher der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt ist, nach 33 bis 36 Jahren aufser der Rinde keine Spur mehr übrig; an Holzsubstanz ärmere Gewächse, wie Blätter, junge Zweige, das Stroh, welches als Dünger den Culturfeldern zugeführt wird, saftreiche Früchte, verschwinden weit schneller; in noch kürzerer Zeit verlieren Theile von Thieren ihren Zusammenhang und verschwinden an der Luft ohne etwas Anderes als ihre anorganischen Elemente zu hinterlassen.

Dieser grofse Naturprocess der Auflösung der in den Organismen entstandenen Verbindungen tritt ein, wenn die Ursachen nicht mehr thätig oder im Gleichgewichte sind, unter deren Herrschaft sie gebildet wurden; die im lebendigen Leibe gebildeten Verbindungen durchlaufen unter dem Einflusse der Luft und des Wassers eine Reihe von Veränderungen, deren letzte die Ueberführung ihres Kohlenstoffs in Kohlensäure, ihres Wasserstoffs in Wasser, ihres Stickstoffs in Ammoniak oder Salpetersäure, ihres Schwefels in Schwefelsäure ist. Es ist ersichtlich, dass der nach dem Tode der Organismen eintretende Process dem ihrer Bildung und Entwickelung gerade entgegengesetzt ist.

Der Sauerstoff der Luft ist die erste und Hauptursache der nach dem Tode der Organismen eintretenden Veränderungen, seine chemische Wirkung ist bedingt durch eine gewisse Temperatur und die Gegenwart von Wasser. Entziehung von Wasser, Frostkälte und Siedehitze heben diese Processe auf. Alle Pflanzensäfte und thierische Flüssigkeiten, sowie mit Wasser durchdrungene Theile von Pflanzen und Thieren, welche mit Luft in Berührung, wenn auch nur vorübergehend, gebracht wurden, ändern die Beschaffenheit und Zusammensetzung dieser Luft, es tritt Sauerstoff aus der Luft an die Elemente des organischen Körpers, in diesem Falle nimmt das Volumen der Luft ab, oder es wird ein Theil des Sauerstoffs aufgenommen unter Entwickelung von Kohlensäure. Als eine Folge der Berührung mit dem Sauerstoff der Luft nimmt die Veränderung in dem organischen Körper ihren Anfang, der frische Schnitt einer Kartoffel, eines Apfels, der Saft der Früchte färbt sich und wird braun, die Milch gerinnt und wird sauer, die Lymphe gerinnt, wenn sie an die Luft gebracht wird.

Das Bemerkenswertheste in dieser Wirkung ist ohnstreitig, dass in den meisten Fällen die durch Berührung mit dem Sauerstoff eingeleitete Veränderung fortdauert, selbst wenn die Luft nachher ausgeschlossen wird. Die mit der Luft in Berührung gebrachte Milch gerinnt, der darin enthaltene Milchzucker wird zu Milchsäure, auch wenn die Luft abgeschlossen ist, wird sie immer sauer und es gelangt dieser Process nur dann zu einer gewissen Grenze, wenn aller Milchzucker völlig verschwunden ist. Sobald der Traubensaft die Luft berührt, tritt eine Beschaffenheitsänderung in seinen Bestandtheilen ein, auch wenn die Luft völlig abgeschlossen wird, verschwindet der Zucker und an dessen Stelle finden sich andere Producte.

Die Veränderung, welche im Beginn des Processes sich nur auf wenige Theile erstreckte, pflanzt sich auf alle Theile fort; die Grenze

dieses Processes ist, wenn die vorhandenen letzten der Veränderung fähigen Theile dieselbe Zersetzung wie die ersten erlitten haben. Wenn ein grofser Apfel an irgend einer Stelle durch einen Stofs gequetscht und die äufserste Oberfläche im Mindesten verletzt wurde, so fängt an dieser Stelle ein Zersetzungsprocess an, es entsteht ein brauner Fleck, der in einem regelmäfsig concentrischen Kreise zunimmt, bis zuletzt der ganze Apfel morsch wird und in eine braune, weiche, schmierige Masse sich verwandelt hat. Sehr häufig, wenn durch andere Ursachen, durch Insecten z. B., der innere Theil einer Frucht mit Luft in Berührung kam, fängt die Zersetzung von innen an und setzt sich nach aufsen fort. Nichts kann hiernach gewisser seyn, als dass der in Zersetzung oder Veränderung begriffene Theil seinen Zustand dem nächstliegenden Theilchen mittheilt, so dass auch dieses, obwohl die ursprüngliche Ursache nicht mehr wirkt, in Zersetzung übergeht.

In dieser Weise beginnt in den Leibern der Menschen und Thiere nach ihrem Tode der innere Zersetzungsprocess an den Stellen zuerst und vorzugsweise, welche wie die Lunge z. B. direct mit der Luft sich in Berührung finden, bei Verwundungen verbreitet er sich von der Wunde, bei Krankheiten von den kranken Orten aus, so zwar, dass in den meisten Fällen der Tod die Folge der Verbreitung einer durch eine Krankheitsursache an inneren Theilen vor sich gehende Zersetzung- oder Beschaffenheitsänderung ist. In vollkommen gesunden Körpern wird durch manche Gifte, namentlich durch Blausäure und Strychnin, ein Zersetzungsprocess eingeleitet, der nach dem Tode mit einer grofsen Schnelligkeit sich durch die ganze Körpermasse verbreitet und es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass die nach dem Tode wahrnehmbare Zersetzung[1]) eine einfache Fortsetzung derjenigen ist, welche mit der Vergiftung begonnen hat.

Ein jeder Zersetzungsprocess, der in einem Theile eines organischen Körpers durch eine äufsere Ursache beginnt und der sich durch die ganze Masse desselben fortsetzt, ohne weitere Mitwirkung der ursprünglichen Ursache heifst Fäulnissprocess.

Man sagt, eine organische Verbindung sey der Fäulniss fähig, wenn sie für sich ohne andere Bedingungen als eine angemessene Temperatur und eine gewisse Menge Wasser, einen Zersetzungsprocess erleidet, in dessen Folge sie in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit verändert wird.

Eine organische Substanz heifst der Fäulniss unfähig, wenn sie unter diesen Bedingungen keine Veränderungen in ihren Eigenschaften erfährt.

Die Anzahl der, nach dieser Begriffsbestimmung, fäulnissfähigen Substanzen ist sehr gering; aufser der Zersetzung des Cyans und der wässerigen Blausäure, bei welcher unter anderen Producten Harnstoff, oxalsaures und kohlensaures Ammoniak und eine braune unlösliche Ammoniakverbindung entsteht, sind nur wenige Körper namhaft zu machen, von welchen beobachtet worden ist, dass sie für sich allein, in völlig reinem Zustande bei Berührung mit Luft und Wasser und einer gewissen Temperatur

---

[1]) Bei einem gesunden männlichen ausgewachsenen Bären waren nach Vergiftung mit Strychnin, in der hiesigen Anatomie, zwölf Stunden nach dem Tode die dicksten Muskeln durch und durch in eine nach Käse stinkende, weiche, schmierige Masse verwandelt.

in Fäulniss übergegangen seyen. Auch in dem Zustande, in welchem sie in der Natur vorkommen, besitzen nur wenige Substanzen die Fähigkeit zu faulen, aber so klein ihre Zahl auch ist, so sind sie dennoch überall verbreitet, kein Theil eines organischen Wesens ist frei davon. Hierher gehören namentlich die schwefel- und stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzen und Thiere, das Pflanzenalbumin, -Caseïn, Thieralbumin, -Caseïn und -Fibrin, die Leimgebilde, der thierische Schleim, die thierischen Excremente, Galle, Gehirn. In ihrem natürlichen Zustande gehen diese Körper in Fäulniss über.

Bis jetzt sind nur von zwei dieser Substanzen, dem Käse und der Galle, die Producte untersucht, die sich in ihrer Fäulniss bilden. Iljenko fand, dass fett- und milchzuckerfreier Käse (von Kuhmilch) mit Wasser bedeckt, bei Zutritt der Luft nach 8 — 14 Tagen Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff entwickelt, nach 2 bis 3 Monaten ist der gröste Theil der Masse in einer stark ammoniakalischen Flüssigkeit in Auflösung. Die in gröfster Menge entstehenden Producte sind Ammoniak, Baldriansäure, Buttersäure und Leucin (Iljenko), zu denen nach Bopp noch ein fester, weifser krystallisirender, flüchtiger und sublimirbarer Körper von stärkstem Geruch nach Faeces und eine Säure gehört, die durch starke Mineralsäure in eine purpurrothe, dann braune Substanz und in Tyrosin und Ammoniak zersetzt wird (Bopp).

Der Weizenkleber welcher identisch in seiner Zusammensetzung mit dem Käsestoff ist, liefert ähnliche Producte, namentlich sind Ammoniaksalze, Leucin (*Aposepedin, Käsox*) und eine eigenthümliche Käsesäure von Proust wahrgenommen; bei Abschluss der Luft entwickelt faulender unreiner Kleber Kohlensäure und Wasserstoffgas. Lässt man gereinigten Käsestoff aus Kuhmilch in einem ganz mit Wasser angefüllten Gefäfse bei Abschluss der Luft in Fäulniss übergehen, so ist selbst nach zwei Monaten keine Bildung von Schwefelwasserstoff wahrnehmbar; in den ersten Wochen bemerkt man eine schwache Entwickelung von Wasserstoffgas, die Flüssigkeit nimmt eine saure Reaction und einen sehr starken Geruch nach Käse und Faeces an. In der farblosen, über dem Käse stehenden Flüssigkeit bringt essigsaures Bleioxyd einen starken weifsen Niederschlag hervor, der eine im Wasser lösliche, schwefel- und phosphorsäurehaltige, stark sauer reagirende Substanz enthält, welche in syrupartigem Zustande durch Alkohol in käseähnlichen Flocken gefällt wird.

Nach der schönen Untersuchung von Gorup Besanez zerfällt der Fäulnissprocess der Galle in zwei Perioden; in der ersten sind die Hauptproducte Choloïdinsäure, Taurin und Ammoniak, in der letzten bildet sich Cholalsäure (das von Demarcay als Cholsäure beschriebene Product der Einwirkung von kaustischem Kali auf Galle).

Man bemerkt leicht, dass die Producte dieser Fäulnissprocesse keineswegs besonderer Art sind, sie sind im Gegentheile ganz dieselben, in welche der Käsestoff oder die Galle durch Einwirkung mächtiger Affinitäten zerfällt. Durch Erhitzen mit kaustischem Kali erhält man aus Käsestoff unter Wasserstoffentwickelung und Kohlensäurebildung Leucin, Tyrosin, Baldrian- und Buttersäure, sowie den nach Faeces riechenden Stoff. Durch Behandlung mit Säuren liefert die Galle Taurin und Choloidinsäure, durch Alkalien erhält man daraus Cholalsäure.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass manche fäulnissfähige Substanzen gepaarte Verbindungen sind, deren Paarlinge sich unter Aufnahme von Wasser oder den Bestandtheilen des Wassers von einander trennen, wenn das Band, was sie zusammenhält, an irgend einem Punkte durch eine äufsere Ursache gelöst wird.

Welchen Unterschied in den Producten der Zutritt oder Abschluss der Luft in den Fäulnissproducten hervorbringt, ist nicht untersucht. Sicher ist, dass der Zutritt der Luft die Fäulnissprocesse ausnehmend beschleunigt und dass, um eine vollständige Zersetzung zu bewirken, für viele Substanzen ein dauernder Luftzutritt, häufig ein Wechsel des Wassers, nothwendig ist. So wird z. B. das Wasser, in welchem gewöhnlicher unreiner Käsestoff fault, bald sehr sauer, es entstehen Ammoniaksalze, durch deren Gegenwart nach Proust's Beobachtung die Fäulniss aufgehalten wird. Wird das Wasser zuweilen erneuert, so ist die Zersetzung rascher vollendet.

Den Einfluss der Luft sieht man sehr deutlich an festen Thiersubstanzen. Ueberlässt man feuchtes Fibrin mit etwas Wasser in einem offenen Glasgefäfse mit weiter Oeffnung sich selbst, so tritt sehr schnell starker Fäulnissgeruch ein, man sieht deutlich an dem Farbenwechsel, dass die Fäulniss an der Oberfläche beginnt und nach abwärts sich langsam fortsetzt. Der obere Theil nimmt eine graue Farbe an und verliert seinen Zusammenhang, während der untere Theil weifs bleibt. Mit der Färbung hält die Zersetzung gleichen Schritt. Erst nach Monaten wird die Masse gleichförmig. Beim häufigen Bewegen und Durcheinandermischen geht derselbe Process mit gröfster Schnelligkeit vor sich.

An dem Reifen des Tafel-Käses, namentlich der mageren Käsesorten ist der Einfluss der Luft in die Augen fallend. Frisch zubereitet ist der Käse weifs wie Kreide, beim Liegen in feuchtem Zustande wird er gelb, durchscheinend, weich oder von speckiger Beschaffenheit und nimmt den eigenthümlichen Käsegeruch an; mit dem Alter verliert sich aller Zusammenhang, er zerfliefst zu einer schmierigen Masse.

Diese Veränderungen finden nicht durch die ganze Masse auf einmal Statt, sondern sie beginnen an der Oberfläche, von wo aus sie vollkommen gleichförmig sich bis in das Innere fortsetzen. Zerschneidet man einen halbreifen (magern) Käse, so bemerkt man deutlich einen scharf begrenzten weifsen Kern, umgeben von einem speckigen gelben Ring; letzterer wird im Reifen jeden Tag breiter, bis dass zuletzt die ganze Masse gleichförmig ist und der Kern verschwindet. Das Speckigwerden rührt entweder von einer Ammoniak- oder einer Säureentwickelung her, beide machen den gewöhnlichen weifsen Käse durchscheinend und speckig. Die stinkenden Käsesorten sind ammoniakalisch, die geruchlosen, (z. B. viele englische) reagiren meistens schwach sauer.

Lässt man Blutfaserstoff mit Wasser bedeckt an der Luft stehen, bis die Fäulniss vollendet und derselbe zerflossen ist, so erhält man eine Flüssigkeit, die sich ähnlich wie eine Albuminlösung verhält; sie scheidet beim Erhitzen ein Gerinnsel ab von der Farbe und Beschaffenheit des geronnenen Eiweifses.

Die bemerkenswertheste Eigenthümlichkeit, welche faulende Körper der Beobachtung darbieten, ist, dass eine grofse Anzahl anderer Substanzen, stickstofffreie und stickstoffhaltige, die für sich der Fäulniss

nicht fähig sind, in ihrer Zusammensetzung geändert und zersetzt werden, wenn sie sich in Berührung mit faulenden Körpern befinden.

Die Fähigkeit dieser Substanzen, in Berührung mit faulenden eine Zersetzung zu erleiden, heifst Gährungsfähigkeit; der Vorgang ihrer Zersetzung Gährung. Der faulende oder in Zersetzung begriffene Körper heifst Ferment.

Alle der Fäulniss fähigen Materien werden im Zustande der Fäulniss zu Ferment, d. h. sie erlangen durch diesen Zustand das Vermögen, irgend einen der Gährung fähigen Körper in Gährung überzuführen und diese Wirkung behält das Ferment, bis dass es selbst zersetzt oder bis sein Zustand der Fäulniss vollendet ist.

Alle Ursachen, welche die Fäulniss verlangsamen, beschleunigen oder vernichten, üben den gleichen Einfluss auf die Wirkung des Fermentes in Beziehung auf die Gährung aus, d. h. sie verlangsamen, beschleunigen oder heben die Gährung auf. In dieser Weise wirken Siedehitze, starke Mineralsäuren, Kochsalz, schweflige Säure, Quecksilbersalze, Kreosot, überhaupt brenzliche Stoffe; im Allgemeinen heben fäulnisswidrige Stoffe (antiseptische) die Gährung auf. Doch ist nicht jeder Körper, welcher die Fäulniss eines einzelnen Körpers verhindert, geeignet, die Fäulniss oder Gährung anderer aufzuheben. Die arsenige Säure, Gerbesäure z. B. hemmt die Fäulniss der leimgebenden Gebilde, während sie die des Blutes und Fibrins, die Gährung des Zuckers nicht aufhält.

In ihrer Wirkung sind die Fermente ebenso verschieden wie es ihre Zusammensetzung ist; sie bringen in Berührung mit gährungsfähigen Körpern sehr verschiedenartige Zersetzungen hervor.

Nicht alle Fermente bringen in allen gährungsfähigen Materien Gährung hervor, sondern es entspricht in der Regel einem jeden gährungsfähigen Körper ein besonderes Ferment. Ein und derselbe Körper in verschiedenen Stadien der Zersetzung nimmt die Eigenschaften mehrerer Fermente an.

Die Producte, welche in den Gährungsprocessen gebildet werden, sind mehrentheils in Wasser löslich, manche davon sind in höheren Temperaturen ohne Zersetzung flüchtig, andere in gewöhnlicher Temperatur gasförmig.

Die von Gasentwickelung begleiteten Gährungen sind die Alkohol- und Buttersäure-Gährung.

Viele zuckerhaltige Pflanzensäfte, der Traubensaft, Aepfelsaft etc. gehen nach vorübergehender Berührung mit der Luft von selbst in Gährung über. In der Gährung des Traubensaftes steigt bei einer Kellertemperatur von 12° C. die Temperatur der gährenden Flüssigkeit bis auf 20—24° C. An der Zunahme und Abnahme dieser Temperatur kann der Gang der Gährung beurtheilt werden. Mit der Vollendung der Gährung nimmt der Zuckergehalt des Saftes ab, der in diesem Processe in Alkohol und Kohlensäure zerfällt.

Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen sind nur der Trauben- und Schleim- oder Fruchtzucker der Alkoholgährung fähig und die anderen Zucker-Arten, der Rohr- und Milchzucker, sowie das Amylon, empfangen das Vermögen zu gähren erst durch ihre vorangehende Verwandlung in Traubenzucker. 1 Atom krystallisirter Traubenzucker, $C_{12}H_{12}O_{12} + 2$ aq., zerfällt in diesem Processe in 4 At. Kohlensäure, $4\,CO_2$, 2 At. Alkohol, $2\,C_4H_6O_2$, und 2 At. Wasser, $2\,HO$. In ge-

trocknetem Zustande spaltet sich 1 Atom Traubenzucker ohne Hinzutreten oder Austreten von Wasser in Alkohol, $C_4H_6O_2$, und Kohlensäure C_2O_4. Beide in Gasform gedacht entsprechen gleichen Raumtheilen Alkoholdampf und Kohlensäuregas. Der Milchzucker besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der getrocknete Traubenzucker, in gährender Milch liefert er dieselben Producte wie der Traubenzucker.

Zu den Elementen des Rohrzuckers treten in seiner Gährung die Elemente von einem Atom Wasser. Das Amylon wird, ehe es in die Alkoholgährung übergeht, durch Behandlung mit Säuren oder durch Malz in gährungsfähigen Zucker übergeführt. Diese Umwandlung erfolgt unter Aufnahme von Wasser.

Es liefern in der Alkoholgährung:

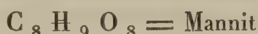
	100 Gewichtstheile			
	krystallisirter Traubenzucker.	wasserfreier Traubenzucker. krystallisirter Milchzucker.	Rohrzucker.	Amylon.
	$C_{12}H_{12}O_{12}+2aq.$	$C_{12}H_{12}O_{12}$	$C_{12}H_{11}O_{12}+HO$	$C_{12}H_{10}O_{10}+2HO.$
Kohlens.	44,444	48,888	51,461	54,320
Alkohol	46,464	51,111	53,801	56,783
Wasser	9,092			
	100,000	100,000	105,262	111,103

In der Gährung des krystallisirten Traubenzuckers erhält man an Alkohol und Kohlensäure dem Gewichte nach weniger, in der Gährung des Rohrzuckers und Amylons ist die Summe dieser Producte gröfser als das Gewicht des Zuckers; in dem ersteren Falle rührt dies, wie die Formeln darthun, von einem Austreten von 9,092 Gewthln. Wasser, in den anderen Fällen von einem Hinzutreten von 5,262 und bei dem Amylon von 11,103 Gewthln. Wasser her, welche zu Bestandtheilen des Alkohols werden.

In der Gährung der Kartoffel- und Roggenmeische sowie der Rübenzuckermelassen entsteht neben Weinalkohol eine wechselnde Menge von Amylalkohol (Fuselöl). Die besonderen Bedingungen, unter welchen dieser Amylalkohol entsteht, sind bis jetzt nicht erklärt. Nimmt man an, dass der Amylalkohol aus Zucker entsteht, was alle Wahrscheinlichkeit für sich hat, so zerlegen sich 5 At. Traubenzucker $5(C_{12}H_{12}O_{12})$ in 4 Aeq. Amylalkohol $4(C_{10}H_{12}O_2)$, 12 Aeq. Wasser (12 HO) und 20 Aeq. Kohlensäure ($20CO_2$); 5 Aeq. Alkohol $= C_{20}H_{30}O_{10}$ enthalten die Elemente von 2 Aeq. Amylalkohol, $2C_{10}H_{12}O_2$, und 6 Aeq. Wasser. Viele zuckerhaltige Pflanzensäfte, wie der Saft von Zwiebeln, Runkelrüben, Möhren etc. gehen bei einer Temperatur von 25 — 30° unter Gasentwickelung in Gährung über, aber man findet in der gegohrnen Flüssigkeit keinen Alkohol, oder eine Menge, die dem Zuckergehalte bei weitem nicht entspricht. Die Producte, die sich in dieser Gährung bilden, sind zuerst von Braconnot untersucht worden (Annales de Chimie T. LXXXVI, p. 97), welcher darunter Mannit, einen dem arabischen Gummi ähnlichen Körper, und Milchsäure entdeckte, ein Resultat, welches von Pelouze, Jules Gay-Lussac und Kircher bestätigt wurde. Letzterer fand, dass der dem Gummi ähnliche Körper identisch in seiner Zusam-

mensetzung mit dem arabischen Gummi ist, und Pelouze wies unter den luftförmigen Producten Kohlensäuregas und Wasserstoffgas nach, welches letztere übrigens häufig fehlt, ohne dass die anderen Producte wechseln. Milchsäure, Mannit und Gummi bilden sich in dieser Gährung neben einander, und da die gegohrne Flüssigkeit meistens durch den Gehalt an dem schleimigen Producte eine dicke fadenziehende Beschaffenheit erhält, so hat diese Art von Gährung den Namen schleimige Gährung erhalten; ein Name, der bezeichnend genug ist, um sie von der Alkoholgährung zu unterscheiden.

Da die Milchsäure eine dem getrockneten Traubenzucker, und das Gummi eine dem Rohrzucker gleiche Zusammensetzung besitzt, so erklärt sich die Entstehung beider ohne Schwierigkeit; die Erzeugung des Mannits ist hingegen bis jetzt noch dunkel. Man hat für den Mannit zwei Formeln aufgestellt, welche beide sehr nahe mit der procentischen Zusammensetzung desselben übereinstimmen. Die eine Formel ist $C_6 H_7 O_6$ (oder $C_{24} H_{28} O_{24}$), sie ist aus der Elementaranalyse abgeleitet, die andere, auf die Analyse der Mannitschwefelsäure von Knop und Schnedermann gestützt, ist $C_8 H_9 O_8$ (oder $C_{24} H_{27} O_{24}$). Nach der letzteren Formel enthält der Mannit $1/_{28}$ Wasserstoff weniger als nach der anderen; alle Analysen des Mannits geben übereinstimmend zu erkennen, dass diese Substanz auf dieselbe Kohlenstoff- und Sauerstoffmenge wie im Traubenzucker mehr Wasserstoff enthält. Es ist möglich, dass die Bildung des Mannits mit der Entstehung der Bernsteinsäure in Verbindung steht, die nach einer brieflichen Mittheilung von Dr. Schmidt in Dorpat in allen gegohrnen Flüssigkeiten von ihm aufgefunden und erkannt worden ist. Addirt man die Elemente des Mannits nach der Formel von Knop und Schnedermann zu der des Bernsteinsäurehydrats, so hat man genau die Formel des Traubenzuckers [1]).


$C_8 H_9 O_8$ = Mannit


$C_4 H_3 O_4$ = Bernsteinsäure


$C_{12} H_{12} O_{12}$ = Formel des trockenen Traubenzuckers.

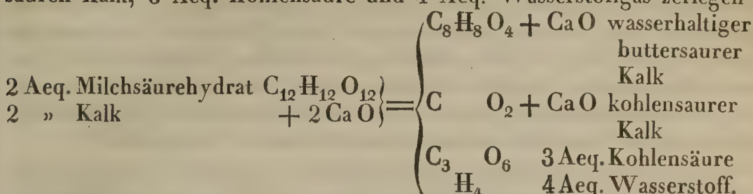
Addirt man zu der anderen Formel des Mannits $C_6 H_7 O_6$ die Elemente der Bernsteinsäure, so drückt die Summe beider ebenfalls die Zusammensetzung eines Körpers aus, der wie der Zucker Kohlenstoff und die Elemente des Wassers enthält.

Die Entstehung der Buttersäure durch einen Gährungsprocess wurde zuerst von Pelouze und Gélis entdeckt; sie bildet sich durch die Gährung des milchsauren Kalks unter Entwickelung von Kohlensäuregas und Wasserstoffgas.

Wenn man einer Auflösung von Rohrzucker, Traubenzucker oder Milchzucker ein Drittel von dem Gewichte des Zuckers an Kreide und als Ferment faulen magern Käse (5 Proc. vom Gew. des Zuckers) zusetzt und an einem 30 — 35° warmen Orte stehen lässt, so erstarrt das Gemenge ohne bemerkliche Gasentwickelung, wenn die Menge Wasser nicht mehr als etwa das sechsfache Gewicht des Zuckers betrug, zu einem steifen krystallinischen Brei von milchsaurem Kalk; nach längerer Zeit wird die Masse unter Gasentwickelung dünnflüssiger und nach 5 — 6 Wochen findet man allen milchsauren Kalk in buttersauren Kalk übergegangen.

[1]) Versuche zur Nachweisung der Bernsteinsäure im gegohrnen, mannithaltigen Rübensafte haben zu keinem Resultate geführt.

Die Herren Engelhard und Maddrell haben nachgewiesen, dass der zuckerfreie, neutrale milchsaure Kalk bei seinem Uebergange in buttersauren Kalk neben diesem Salz kohlensauren Kalk liefert, während sich Kohlensäure und Wasserstoffgas im Volumverhältniss wie 3:4 entwickeln. Hieraus geht hervor, dass 2 Aeq. milchsaurer Kalk ($C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,CaO + 2$ aq.) sich in 1 Aeq. buttersauren Kalk, 1 Aeq. kohlensauren Kalk, 3 Aeq. Kohlensäure und 4 Aeq. Wasserstoffgas zerlegen [1].



2 Aeq. Milchsäurehydrat $C_{12}H_{12}O_{12}$	=	$C_8H_8O_4 + CaO$	wasserhaltiger buttersaurer Kalk
2 „ Kalk $+ 2\,CaO$		$C\ O_2 + CaO$	kohlensaurer Kalk
		$C_3\ O_6$	3 Aeq. Kohlensäure
		H_4	4 Aeq. Wasserstoff.

Einer der bekanntesten Gährungsprocesse, welcher ohne Gasentwickelung vor sich geht, ist der Säuerungsprocess der Milch. In der Milch ist der Käsestoff in Auflösung erhalten durch ein Alkali, beim Sauerweden der Milch geht der Milchzucker in Milchsäure über, welche das Alkali sättigt; der Käsestoff scheidet sich in Gestalt einer gleichförmigen Gallerte ab, in der man keine Gasblasen wahrnimmt.

Diese Veränderung beginnt von dem Augenblick an, wo die Milch den Körper des Thieres verlässt und mit der Luft in Berührung kommt, sie ist durch eine Veränderung des Käsestoffs bedingt, welcher in dieser Gährung das Ferment darstellt. Niedere Temperatur hält das Sauerwerden auf, in höheren Wärmegraden tritt die Gerinnung schneller ein. Setzt man der Milch, nachdem der darin enthaltene Milchzucker in Milchsäure übergegangen ist, eine neue Portion Milchzucker zu, so wird auch dieser in Milchsäure übergeführt; ganz derselben Wirkung unterliegen Traubenzucker und Rohrzucker, so dass man beide mit demselben Erfolg für die Darstellung der Milchsäure benützt. Eine gewisse Quantität freie Milchsäure ist für die weitere Verwandlung des Milchzuckers hindernd, daher der Zusatz von Kreide oder kohlensaurem Natron vortheilhaft ist, indem die freie Milchsäure dadurch neutralisirt wird.

Die Milchsäurebildung erfolgt ohne alle Mitwirkung der Luft. Untersucht man die Mischung, der man Rohrzucker zugesetzt hat, ehe der Process vollendet ist, so findet man meistens an dem Platze des Rohrzuckers eine gewisse Menge Traubenzucker, so dass es scheint, als ob nur der Milch- und Traubenzucker die Eigenschaft besitzen, in Milchsäuregährung überzugehen und dass andere Zuckerarten diese Fähigkeit erst nach ihrem Uebergange in Traubenzucker erhalten.

Auch in der Milchsäuregährung entsteht, als ein Nebenproduct, dessen Bildung nicht erklärt ist, Mannit; die Quantität Mannit, die sich bildet, ist klein, aber seine Gegenwart lässt sich in den Mutterlaugen des milchsauren Kalks immer nachweisen. Fällt man den Kalk durch Oxalsäure aus, dampft die saure Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz ab, behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol und setzt Aether zu, so scheidet sich der Mannit aus [2].

---

[1] Ann. der Ch. und Pharm. LXIII. S. 87.

[2] Von diesem Mannit lieferten 0,3945 Gr. 0,572 Gr. Kohlensäure und 0,0745 Wasser oder 39,56 Proc. Kohlenstoff und 2,73 Wasserstoff. Zahlen, welche über die Identität dieses Mannits mit dem auf anderem Wege erhaltenen jeden Zweifel verbannen (Strecker).

Zu der Classe von Gährungen, welche, wie die Milchsäuregährung, ohne Gasentwickelung vor sich gehen, gehört die Verwandlung des Amylons in Zucker, der Uebergang der Gerbsäure in Gallussäure, der des Amygdalins in Blausäure, Bittermandelöl und Zucker, der des Salicins in Zucker und Saligenin.

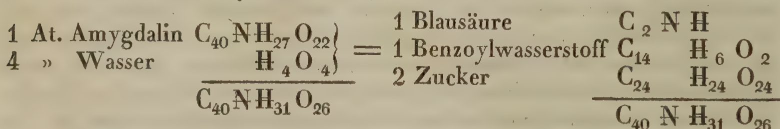
Digerirt man 8 Stunden lang 2 Thle. in Kleister verwandeltes Stärkemehl mit 1 Thl. gepulvertem Weizenkleber, und dampft ab, so bleibt ein gelblicher Syrup, aus welchem Weingeist krystallisirbaren Traubenzucker auszieht (Kirchhoff). Das Süfs- und Dünnflüssigwerden des gewöhnlichen Stärkekleisters beruht auf einem kleinen Klebergehalt (de Saussure). In dem Keimungsprocess der Samen, in der Bereitung des Gerstenmalzes wird ebenfalls das Stärkemehl in Zucker übergeführt.

Robiquet beobachtete zuerst, dass ein verdünnter wässeriger Auszug von Galläpfeln an einem warmen Orte stehend, bei Abschluss der Luft Krystalle von Gallussäure absetzt, und er schrieb die Bildung derselben einem in dem Auszuge enthaltenen Stoffe zu, der sich gegen die Gerbsäure wie ein Ferment verhält [1]).

Larocque zeigte später, dass die Galläpfel einen Stoff enthalten, durch welchen Zuckerwasser in die Alkoholgährung versetzt werden kann. Laugt man gepulverte Galläpfel mit kaltem Wasser aus, und setzt den Rückstand einer mäfsig concentrirten Lösung von Traubenzucker zu, so geht derselbe nach Verlauf von einigen Tagen unter schwacher Gasentwickelung in Gährung über. Durch Destillation des Rückstandes erhält man Weingeist, der einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch und Geschmack besitzt. Setzt man zu einer in Alkoholgährung begriffenen Flüssigkeit, einer durch Hefe in Gährung versetzten Zuckerlösung, eine Auflösung von Gerbsäure zu, so wird in den ersten Stunden die Gährung verlangsamt, nach dieser Zeit stellt sie sich wieder in der ursprünglichen Stärke ein. Nach Verlauf der Gährung findet man in der gegohrnen Flüssigkeit keine Gerbsäure mehr, sie fällt nicht mehr die Leimlösung, und die nähere Untersuchung zeigt, dass die Gerbsäure in Gallussäure übergeführt ist (Larocque).

Nach Wetherill stehen Gerbsäure und Gallussäure zu einander in einem ähnlichen Verhältniss, wie Amylon und Zucker, so dass durch eine einfache Wasseraufnahme die erstere in Gallussäure übergeführt werden kann.

Das Amygdalin zerfällt in einer Emulsion von süfsen oder bittern Mandeln in Blausäure, Zucker und Benzoylwasserstoff. 1 At. Amygdalin + 4 At. Wasser enthalten die Elemente von 1 At. Blausäure, 1 At. Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff) und 2 At. Zucker.

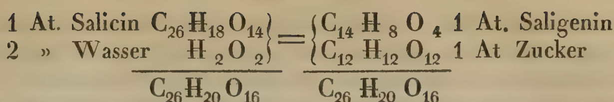


1 At. Amygdalin	$C_{40}NH_{27}O_{22}$	=	1 Blausäure	C_2NH
4 » Wasser	H_4O_4		1 Benzoylwasserstoff	$C_{14}H_6O_2$
			2 Zucker	$C_{24}H_{24}O_{24}$
	$C_{40}NH_{31}O_{26}$			$C_{40}NH_{31}O_{26}$

In Berührung mit demselben Fermente zerfällt das Salicin in Saligenin und Zucker. 1 At. Salicin + 2 At. Wasser enthalten die Elemente von 1 At. Saligenin und 1 At. Zucker.

---

[1]) Ann. de chim. et de phys. LXIV, p. 388.

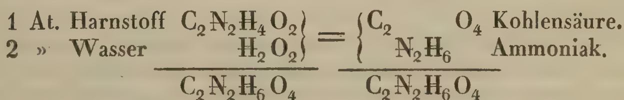


$$\left.\begin{array}{l}\text{1 At. Salicin } C_{26}H_{18}O_{14}\\ \text{2 » Wasser } H_{2}O_{2}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}C_{14}H_{8}O_{4}\text{ 1 At. Saligenin}\\ C_{12}H_{12}O_{12}\text{ 1 At Zucker}\end{array}\right.$$

$$C_{26}H_{20}O_{16} \qquad C_{26}H_{20}O_{16}$$

In dem vorerwähnten Gährungsprocesse ist der Zutritt der Luft oder eine fortdauernde Mitwirkung oder Erregung durch den Sauerstoff der Luft keine nothwendige Bedingung zur Fortdauer des Zersetzungsprocesses, wie dies z. B. stattfindet in der sogenannten Harngährung, mit welcher man den Uebergang des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak während des Faulens des Harns bezeichnet. Ganz ähnlich der Harngährung ist die sogenannte Untergährung in der Bierbereitung.

Wenn frischer Harn in einem reinen Gefäſse mit Luft eingeschlossen ist, so wird der Sauerstoff der Luft absorbirt und eine gewisse Menge Harnstoff zersetzt; mit dem Verschwinden des Sauerstoffs hat die Zersetzung des Harnstoffs eine Grenze; wenn der Sauerstoff erneuert wird, so zersetzt sich eine neue Quantität Harnstoff, bis zuletzt bei unbeschränktem Luftzutritt aller Harnstoff in neutrales kohlensaures Ammoniak übergeht; diese Verwandlung findet Statt unter Aufnahme von 2 At. Wasser.



$$\left.\begin{array}{l}\text{1 At. Harnstoff } C_{2}N_{2}H_{4}O_{2}\\ \text{2 » Wasser } H_{2}O_{2}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}C_{2}\ O_{4}\text{ Kohlensäure.}\\ N_{2}H_{6}\text{ Ammoniak.}\end{array}\right.$$

$$C_{2}N_{2}H_{6}O_{4} \qquad C_{2}N_{2}H_{6}O_{4}$$

Neben dem kohlensauren Ammoniak entsteht eine gewisse Menge Essigsäure, die im frischen normalen Harn fehlt. Es gehen hier offenbar zwei Processe neben einander vor sich, ein Oxydationsprocess, an dem die Luft Theil nimmt, und ein Gährungsprocess, der wesentlich durch den ersteren bedingt wird.

Der in altem faulen Harn sich bildende weiſsgrau gefärbte Absatz, zu frischem Harn gebracht, bringt in diesem eine Zersetzung des Harnstoffs auch bei Abschluss der Luft hervor.

Das im Handel vorkommende Palmöl enthält einen Stoff beigemengt, der bei Zutritt der Luft auf die darin enthaltenen Glycerylverbindungen gleich einem Fermente wirkt; in altem Palmöl ist die Gegenwart von Margarin- und Oelsäure sowie von Glyceryloxyd (Oelsüſs) von Pelouze nachgewiesen worden.

Setzt man zu einer Auflösung von Leucin eine Spur von in Fäulniss begriffenem Fibrin, so zersetzt sich ersteres sehr rasch beim Luftzutritt, und man findet in der Flüssigkeit eine reichliche Menge baldriansaures Ammoniak. Ohne Zusatz von faulendem Fibrin geht das Leucin nicht in Zersetzung über. Leucin entsteht in gröſster Menge in der Fäulniss des Käsestoffs, und es ist ganz wahrscheinlich, dass das baldriansaure Ammoniak, welches man als Bestandtheil der stinkenden Käsesorten gefunden hat, durch Zersetzung des Leucins entsteht.

Eine kleine, kaum durch die Waage bestimmbare Menge eines beigemengten thierischen Stoffes reicht hin, um beim Luftzutritt eine Auflösung von milchsaurem Kalk in buttersauren Kalk überzuführen. Der rohe milchsaure Kalk, der zweimal umkrystallisirt war, besaſs noch die Eigenschaft für sich, in einer angemessenen Temperatur, ohne weiteren Zusatz einer faulenden Substanz, in buttersauren Kalk überzugehen (Engelhard und Maddrell), eine Eigenschaft, die dem ganz reinen Salze abgeht.

In ähnlicher Weise ist die Fäulniss der Hauptbestandtheile der Galle durch eine kleine Quantität von beigemischtem Schleim bedingt, denn von diesem Schleime befreit geht sie nicht in Fäulniss über.

Es ist bereits hervorgehoben worden, dass der Zutritt der Luft auf die Fäulniss des Käsestoffes und Fibrins einen sehr entschiedenen, und zwar beschleunigenden Einfluss hat, und dass die Producte der Fäulniss, welche beim Abschluss der Luft sich bilden, von denen verschieden sind, welche beim Luftzutritt entstehen. Auf die Dauer und die Producte der Fäulniss dieser Stoffe hat die Gegenwart anderer Substanzen ebenfalls einen beschleunigenden Einfluss. So sind Membranen und Fibrin der Fäulniss fähig, und zwar faulen beide, wenn sie beisammen sind (z. B. der Rückstand von feingehacktem ausgelaugten Fleisch) mit grofser Schnelligkeit, während sie in reinem Zustande (mit Wasser, Alkohol, Aether behandelt) und mit Wasser in Berührung, nur langsam sich verändern und nach Wochen und Monaten erst vollkommen zersetzt sind, so dass man leicht verführt wird zu glauben, es trete nur bei Berührung zweier oder mehrerer verschiedenartiger Stoffe der Process der Fäulniss ein. Das Ferment, welches die vorerwähnten Gährungsprocesse bedingt, ist seinem Ursprunge und seiner Zusammensetzung nach nicht identisch.

Die Alkoholgährung kann hervorgerufen werden durch alle bis jetzt bekannten der Fäulniss fähigen Stoffe, sobald sie sich in diesem Zustande und in einer gewissen Periode der Selbstzersetzung befinden. Der Saft der Weintrauben enthält einen schwefel- und stickstoffhaltigen Stoff, der eine dem Getreidekleber, dem thierischen Käse, dem vegetabilischen Käsestoff in den Erbsen, Bohnen und Linsen (dem Legumin), dem Käsestoff der Mandeln gleiche Zusammensetzung hat; aus diesen Stoffen entsteht in der Gährung die Hefe.

Die Alkoholgährung wird ferner hervorgerufen durch faulende Membranen, welche von den genannten in ihrer Zusammensetzung verschieden sind; auch in diesem Falle bemerkt man die Bildung von Hefe. Bei einem jeden Fermente ändert sich je nach dem Zustande seiner Zersetzung seine Wirkung auf gährungsfähige Substanzen. Ein frischer, warmer, wässeriger Malzauszug verwandelt Stärkekleister sehr rasch in Zucker; bleibt der Auszug eine Zeit lang an der Luft stehen, so wird er trübe, es bildet sich darin ein flockiger Absatz; setzt man zu diesem Zeitpunkte etwas Traubenzucker zu, so tritt nach kurzer Zeit lebhafte Alkoholgährung ein. Wird der Malzauszug längere Zeit sich selbst überlassen, so wird er stark sauer und nimmt einen unangenehmen fauligen Geruch an; in dieser Periode verwandelt derselbe den Zucker sehr rasch in Milchsäure. Ganz in derselben Weise wie die sogenannte Diastase, der man in dem Malzauszuge diese Wirkung zuschreibt, verhält sich die Substanz in der Mandelmilch, das sogenannte Synaptase oder Emulsin, von welcher die Zersetzung des Amygdalins bewirkt wird. Werden grob gepulverte süfse Mandeln durch Pressen so gut wie möglich und bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur von dem fetten Oel befreit, sodann mit Wasser zu einer Emulsion zerrieben, diese durch ein Tuch geseiht und an einem warmen Orte sich selbst überlassen, so tritt nach 3 bis 4 Tagen eine Scheidung ein. Die Emulsion trennt sich in eine klare gelbliche, von Milchsäure saure Flüssigkeit und in eine dem geronnenen Käse ähnliche Masse, welche theils die Oberfläche der Flüssigkeit, theils den Boden bedeckt. Die Flüssigkeit enthält das Ferment (Synaptase von

Robiquet) gelöst, es kann durch Alkohol in Gestalt eines weifsen Niederschlages daraus gefällt werden (Ortlepp).

In frischem Zustande wirkt das Synaptase in wenigen Minuten zersetzend auf Amygdalin, und ist ohne Wirkung auf Amylon und Zucker; bleibt die Auflösung hingegen eine Zeit lang an der Luft stehen, so nimmt dieselbe unter Trübung einen fauligen Geruch an und ist dann in Alkoholferment übergegangen; wird zu dieser Flüssigkeit anstatt Zucker, reine, von Farbestoff und Schleim befreite Galle zugesetzt, so zerlegt sich diese in Cholsäure, Cholalsäure etc. In einen noch weiteren Zustand der Zersetzung übergegangen, lässt sich damit Zucker in Milchsäure, milchsaurer Kalk in buttersauren Kalk überführen. In einer ganz ähnlichen Weise verhalten sich thierische Membranen, von denen die Wirkung der Schleimhaut des Labmagens vom Kalb auf die Milch am bekanntesten ist. Werden wohl mit Wasser ausgewaschene Stücke vom Labmagen in Wasser einige Stunden eingeweicht und etwas von diesem Wasser frischer Milch zugesetzt und in gelinde Wärme gestellt, so gerinnt die Milch in kurzer Zeit zu einer zusammenhängenden Gallerte. Das Gerinnen der Milch tritt um so schneller ein, je länger der Labmagen mit Wasser und Luft in Berührung war; in ganz frischem Zustande ist die Schleimhaut von kaum bemerklicher Wirkung. In den Käsewirthschaften der Schweiz und Englands, überhaupt bei der Darstellung aller fetten (butterhaltigen) Käsesorten ist das Kalbslab zum Behufe der Gerinnung der Milch ganz allgemein im Gebrauch. Der durch Lab geronnene Käse hat eine von dem durch Säure aus Milch gefällten Käse verschiedene Beschaffenheit. Der durch Säure gefällte löst sich leicht in kohlensauren Alkalien, der durch Lab gefällte ist darin unlöslich oder nur nach anhaltendem Kochen löslich. Bei dem Gerinnen der Milch durch Lab scheidet sich der Käse aus einer schwach alkalischen oder neutralen Flüssigkeit ab, und enthält in chemischer Verbindung allen phosphorsauren Kalk und alle phosphorsaure Bittererde, welche in der Milch enthalten sind. Durch diese Verbindung verliert der Käse seine Leichtlöslichkeit in kohlensauren Alkalien. Fällt man hingegen Milch durch Säuren, und zwar so, dass ein Theil der Säure überschüssig bleibt, oder behandelt man den durch Lab gefällten Käse mit verdünnter Schwefelsäure, so werden die phosphorsauren Erden davon getrennt, sie lösen sich auf und können durch Neutralisation derselben mit Ammoniak wieder erhalten werden. In süfsen Molken fehlen die phosphorsauren Erden, welche in sauren Molken in reichlicher Menge enthalten sind.

In frischer Milch haben bis jetzt genaue Untersuchungen keine Milchsäure nachgewiesen. In neutralen Molken von durch Lab geronnener Milch findet sich alles oder ein Theil des Alkali's, welches den Käsestoff in Lösung erhielt, in milchsaures Alkali verwandelt. Bleibt die durch Lab geronnene Milch ein paar Stunden über den Gerinnungspunkt stehen, so nimmt sie eine saure Reaction an, welche fortdauernd zunimmt, bis aller Milchzucker derselben in Milchsäure übergegangen ist.

Mit derselben Schleimhaut, welche Milch zum Gerinnen bringt, lässt sich eine Zuckerlösung in Milchsäure überführen. Lässt man dieselbe längere Zeit mit Wasser und Luft in Berührung, so geht sie in einen Zustand über, in dem sie Zucker, ähnlich wie Hefe, in Alkoholgährung versetzt (Fremy).

Wie man leicht aus diesem Verhalten erschliefst, ist die Wirkung eines Fermentes nicht von einer bestimmten chemischen Zusammen-

setzung abhängig, seine Wirkung ist keine chemische Affinitätswirkung, sondern sie ist an einen gewissen Zustand geknüpft. In einem zusammengesetzten Körper, welcher fault, ordnen sich dessen Elementartheile unter Hinzutreten der Elemente des Wassers zu neuen Verbindungen, sie verlassen ihren Ort in dem zusammengesetzten Atom und nehmen einen neuen ein. In diesem Zustande der Bewegung oder des aufgehobenen Gleichgewichtes wird dieser Körper zu Ferment.

Wenn man die Erscheinungen der Verwesung in Betracht zieht, so scheint über die Ursache der Gährung, über die Art und Weise, wie das Ferment die Zersetzung hervorbringt, kaum ein Zweifel bestehen zu können. Durch einen verwesenden Körper kann Fäulniss und Gährung, durch einen faulenden kann Verwesung hervorgerufen werden. Die Elementartheilchen eines verwesenden Körpers befinden sich im Zustande der Sauerstoffaufnahme, der sich von einem Theilchen zum anderen fortpflanzt; die gesunden Theilchen gehen in Berührung mit den verwesenden in denselben Zustand über und nehmen dieselbe Form und Beschaffenheit an. Wenn in der Verwesung eines Körpers die Luft abgeschlossen wird, während die übrigen Bedingungen dieselben bleiben, so hört deshalb der Process nicht auf; die Beschaffenheitsänderung dauert fort, es tritt Vermoderung und wahre Fäulniss ein.

Auch in dem Verwesungsprocesse sind die Fälle häufig, wo ein Körper, der für sich der Verwesung nicht fähig ist, in den Zustand der Sauerstoffaufnahme übergeht, wenn er mit einem verwesenden sich in Berührung befindet. Der verwesende wirkt offenbar auf die anderen in gleicher Weise ein, wie ein faulender auf einen der Fäulniss für sich nicht fähigen, oder wie ein Ferment auf einen gährungsfähigen Körper.

Mit Wasser verdünnter Weingeist geht in Berührung mit verwesendem Holze in Essigsäure über.

Ammoniak in Berührung mit verwesenden Stoffen und einem Alkali oxydirt sich zu Salpetersäure.

Wasserstoffgas in Berührung mit verwesenden Materien oxydirt sich zu Wasser.

Weingeist, Ammoniak, Wasserstoff erlangen bei gewöhnlicher Temperatur die Fähigkeit, sich mit Sauerstoff zu verbinden, bei ihrer Berührung mit solchen Substanzen, deren Elementartheilchen sich im Zustande der Sauerstoffaufnahme befinden. Die sonst nicht verbrennliche verbrennt in Berührung mit einer brennenden, sie nimmt so lange Sauerstoff auf, als von der für sich verbrennenden da ist, sie hört auf zu brennen, so wie diese verschwunden ist.

Es ist hiernach klar, dass die Elementartheilchen des Weingeistes, Ammoniaks oder des Wasserstoffs sich in Berührung mit den verwesenden Materien verhalten, wie wenn sie Theile oder Bestandtheile derselben wären; sie gehen in denselben Zustand über und erleiden dieselben Veränderungen, welche diese erfahren.

In einer ganz ähnlichen Weise muss man sich die Wirkung des Fermentes auf einen der Gährung fähigen Körper denken. Das Ferment ist ein im Zustande der Zersetzung begriffener Körper und der gährungsfähige Stoff verhält sich in Berührung damit wie ein Theil oder Bestandtheil desselben, er zersetzt sich ebenfalls.

Es folgt hieraus von selbst, dass die Art und Richtung, in welcher sich die Elemente des Fermentes ordnen, einen bestimmenden Einfluss

auf die Ordnungsweise der Elemente des gährenden Körpers haben muss, dass mithin nach dem Stadium der Zersetzung des ersteren die Producte der Gährung des anderen wechseln müssen. Es erklärt sich hieraus, woher es kommt, dass in einem gewissen Zustande des Fermentes dasselbe die Fähigkeit hat, Amylon in Zucker überzuführen, dass es nach Maſsgabe als es diese verliert, eine neue empfängt, den Zucker z. B. in Alkohol und Kohlensäure zerfallen zu machen; dass diese Fähigkeit sich weiter verliert, wenn es in Milchsäureferment übergeht, bis dass es zuletzt in mehrere einfachere Verbindungen zerfallen ist, welche unter denselben Bedingungen keiner weiteren Zersetzung mehr fähig sind.

Es ist einleuchtend, dass nur solche Substanzen gährungsfähig sind, in welchen die Elemente leicht beweglich und von einer schwachen Kraft zusammengehalten sind, und wenn in der That durch den Ortswechsel (die Bewegung) der Elementartheilchen des Fermentes ein Ortswechsel der sie berührenden Atome eines zweiten Körpers verursacht wird, so ist es sicher, dass die Atome des letzteren der auf sie einwirkenden Bewegung einen Widerstand entgegensetzen müssen, welcher nothwendig überwunden werden muss. Dieser Widerstand, auch wenn er noch so klein gedacht wird, wirkt wie eine Kraft und muss auf die Bewegung der Atome des Fermentes einen Einfluss äuſsern, wodurch der in ihnen vor sich gehende Ortswechsel in irgend einer Weise geändert wird. Wenn die Gährung hiernach ein chemisch mechanischer Vorgang ist, so muss ein faulender Körper in einer gährenden Flüssigkeit, mit welcher derselbe als Ferment wirkt, andere Producte liefern, als wenn er für sich allein fault. Man bemerkt in der That, dass wenn zu faulendem thierischen Käse, Blut, Legumin, dem weiſsen Theile der süſsen Mandeln Zuckerwasser zugesetzt wird, mit dem Beginn der Gährung der stinkende Geruch abnimmt und im Verlauf der Gährung völlig verschwindet.

Während der Gährung des Traubensaftes und der Bierwürze bildet sich ein gelblichgrauer Absatz, welcher von der Flüssigkeit getrennt und durch Auswaschen gereinigt im ausgezeichnetsten Grade die Fähigkeit besitzt, in frischem Zuckerwasser Gährung zu erregen und den Zucker in Alkohol und Kohlensäure zerfallen zu machen. Die Bildung dieser Hefe, deren Form an niedere organische Pflanzengattungen erinnert, begleitet ziemlich constant die Alkoholbildung, so dass man die Gegenwart derselben in einer Flüssigkeit als ein Zeichen einer vorangegangenen Alkoholgährung ansehen kann [1]).

Die frische Bier- oder Weinhefe verliert bei Zutritt oder Abschluss der Luft sehr rasch ihre Wirksamkeit, ohne dass sich äuſserlich eine Aenderung in ihrer Form und Beschaffenheit wahrnehmen lässt; mit Luft in Berührung verwandelt sie den Sauerstoff derselben sehr rasch in Kohlensäure; nach Verlauf mehrerer Tage, oder wenn sie mit Wasser zum Sieden erhitzt wird, geht sie in Milchsäure-Ferment über. Dr. Lüdersdorf fand, dass frische Hefe auf einem Reibstein mit Wasser abgerieben, so dass kein

[1]) Der Schluss von E. Mitscherlich, welcher in Menschenexcrementen Hefenkügelchen wahrgenommen, dass während des Verdauungsprocesses der aus Stärkemehl sich bildende Zucker in Alkoholgährung übergehe, bedarf einer näheren Begründung, denn die Hefenkügelchen finden sich nur in Excrementen solcher Individuen, welche Brot genossen haben, das bekanntlich einem Gährungsprocesse unterliegt, bei dem sich Alkohol bildet.

einzelnes Hefekügelchen mehr sichtbar ist, ihre Fähigkeit, Zucker in Alkoholgährung zu versetzen, völlig verliert; Dr. Schmidt in Dorpat zeigte später, dass diese Hefe alsdann in Milchsäure-Ferment übergegangen ist. Eine Abkochung von ausgewaschener Hefe bringt keine Alkoholgährung hervor. Löst man aber Zucker darin auf, so erfolgt bei 18—20° rasch die sogenannte schleimige Gährung. Der Zucker verwandelt sich in Gummi, Mannit und Milchsäure [1]).

Die eigenthümliche Form, welche die in der Gährung der Bierwürze und des Traubensaftes sich absetzende Hefe besitzt, hat viele ausgezeichnete Naturforscher veranlasst, die Hefe als einen Pilz besonderer Art anzusehen und das Zerfallen des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure als eine Folge der Entwickelung und Fortpflanzung dieser vegetabilischen Gebilde zu betrachten. Da die Elemente des Zuckers nach der Gährung ohne Verlust in der Form von Weingeist und Kohlensäure wieder erhalten werden, also zur Ernährung der Hefepilze nicht beitragen, so ist klar, dass nach dieser Ansicht die Zersetzung des Zuckers eine Folge der Form und des Beschaffenheitswechsels des in der Bierwürze und im Traubensafte enthaltenen Stoffes ist, dessen Elementartheilchen durch vitale Thätigkeit in Bewegung gesetzt, sich zu einem Hefenpilz ordnen. Auch wenn man sich die Hefe als ein organisches Wesen denkt, so ist die Gährung des Zuckers stets die Wirkung einer chemisch mechanischen Ursache, die Folge einer Gleichgewichtsstörung in der Anziehung der Elemente des Zuckers, veranlasst durch einen Ortswechsel der Elementartheilchen des Stoffes, der zur Hefe wird, und wenn die fertig gebildete Hefe in reinem Zuckerwasser, in welchem sie sich nicht vermehrt, Gährung hervor und den Zucker zur Zersetzung bringt, so geschieht dies in Folge einer weiteren Veränderung an welcher die vitale Thätigkeit keinen Antheil mehr hat.

Von der Bier- und Weingährung und der besonderen Form der Hefe ausgehend, haben viele Naturforscher alle Arten sogenannter Selbstzersetzung organischer Materien für Folgen der Bildung organischer Wesen angesehen und zwar die Gährungen als bedingt durch die Entwickelung pflanzlicher Gebilde, die Fäulniss als verursacht durch die Entwickelung mikroskopischer Thiere.

Unter den Gährungsprocessen ist bis jetzt aber nur die Alkoholgährung mit einiger Genauigkeit studirt und es sind in den anderen Gährungs- und Fäulnissprocessen weder constant vorkommende Pflanzengebilde noch mikroskopische Thiere wahrgenommen worden. Sicher ist, dass Milch, welche in mit Fliefspapier überbundenen lufthaltigen Gefäfsen eine Zeitlang sich selbst überlassen wird, in Gährung übergeht, sie gerinnt und aller darin enthaltene Milchzucker wird zu Milchsäure, ohne dass sich eine Spur eines Pflanzengebildes nachweisen lässt. Es ist bereits hervorgehoben worden, dass die Alkoholgährung, wenn sich die pflanzliche Natur der Hefe bestätigt, einen einzelnen Fall unter den Gährungsprocessen darstellt, der einer besonderen Erklärung nicht bedarf, indem sich der Vorgang demselben allgemeinen Ausdruck unterordnet, der in dem Voranstehenden entwickelt ist. Die Alkoholgährung, insofern sie durch die Bildung von Pilzen bedingt ist, unterscheidet sich von den anderen Gährungen, in denen keine pflanzlichen Gebilde wahrgenommen werden, dadurch, dass die Producte, die sich aus dem

[1]) Desfosses, Journ. de Pharm. T. XV. p. 604.

Kleber bilden, neben den chemischen noch vitale Eigenschaften besitzen, welche den anderen Fermenten abgehen.

Die Versuche von Brendecke, nach welchem Alkoholgährung in Traubenzuckerlösung durch ausgelaugtes zerschnittenes Stroh, Kohlenpulver, Asbest, Schwefelblumen etc. hervorgebracht wird, wenn man der Zuckerlösung etwas weinsaures Ammoniak zusetzt, sind von Döpping und Struve, und in dem Laboratorium zu Giefsen von Trautschold wiederholt worden. In Döpping's und Struve's Versuchen trat unter den von Brendecke angegebenen Verhältnissen häufig Gasentwickelung in der Zuckerlösung ein, aber es konnte in der Flüssigkeit kein Alkohol nachgewiesen werden. Trautschold fand, dass wenn man Traubenzuckerlösung mehrmals hinter einander mit wohlausgeglühtem Beinschwarz behandelt, die Flüssigkeit die Fähigkeit völlig verliert, bei Zusatz von weinsaurem Ammoniak und Asbest, Schwefelblumen oder Kohlenpulver Gas zu entwickeln oder, wie Brendecke meint, in Gährung überzugehen. Das Bemerkenswertheste in seinen Versuchen war, dass das Beinschwarz die Fähigkeit, in Gährung überzugehen, welche der Zucker verloren hatte, gewann. Namentlich das Beinschwarz, womit zum erstenmal der Zuckersyrup behandelt und was nicht ganz ausgewaschen worden war, ging bei 18—20^0 in eine ganz normale Alkoholgährung über. Die Ursache der Gasentwickelung in Döpping's und Struve's Versuchen oder die der Gährungen, welche von Brendecke beobachtet wurden, war demnach ein dem Zucker beigemengter fremder Stoff, mit dessen Entfernung der Asbest, Schwefelblumen etc. mit oder ohne Gegenwart von weinsaurem Ammoniak ihre Wirkung auf den Zucker einbüfsten.

J. L.

Gährungsmittel s. Gährung.

Gänsefett s. Fette, S. 111.

Gänze (auch wohl Gänse) heifsen die parallelepipedisch gegossenen Roheisenstücke, welche zum Frischen oder Puddeln, zuweilen auch zum Umschmelzen in Kupols-Oefen bestimmt sind.

Th. S.

Gagat nennt man sowohl eine stark fettglänzende, pechschwarze Braunkohlenart (s. Braunkohle) als auch eine ihr im Aeufsern ähnliche Art der Steinkohle (s. d.) *Th. S.*

Gagelöl Aetherisches Oel, in der ganzen, *Myrica Gale* genannten, Pflanze enthalten. Es ist dunkelgelb bis braun, sehr dickflüssig, es besitzt denselben Geruch wie die Pflanze, schmeckt zuerst milde, dann brennend und zusammenziehend. Von 100 Thln. Alkohol von 0,875 specif. Gewicht werden bei + 15^0 nur 2½ Thle. des Oeles gelöst, in Aether ist es aber leicht löslich. Bei + 17^0 ist sein specif. Gewicht = 0,876.

Es besteht zu einem Viertel aus Eläopten und drei Viertheilen aus Stearopten, bei + 12^0 wird es schon fast fest durch Ausscheidung des letzteren.

Man erhält es durch Destillation der Blätter mit Wasser, muss jedoch dasselbe Wasser mehrmals über neue Portionen von Blättern abziehen, da bei der ersten Destillation alles Oel in dem Wasser gelöst

bleibt. Von 34 Pfund Blättern erhielt Rabenhorst, der zuerst das Oel näher kennen lehrte, nur 42 Gran desselben. Das durch Eläopten und Stearopten gemischte Oel enthält in 100 Thln. 81,7 Thle. Kohlenstoff, 3,0 Thle. Wasserstoff, 15,3 Thle. Sauerstoff. Jod wird davon mit grüner Farbe ohne Explosion gelöst. *V.*

Gahnit (Automolith, Octaëdrischer Corund — *Spinelle zincifère — Zinciferous Spinelle*), eine nach dem verdienstvollen schwedischen Chemiker Gahn benannte Art des Spinells, welche durch ihren Gehalt an Zinkoxyd charakterisirt ist. Nach der Analyse von Abich besteht derselbe aus 55,14 Thonerde, 3,84 Kieselerde, 30,02 Zinkoxyd, 5,25 Talkerde und 5,85 Eisenoxydul nebst einer Spur Manganoxydul. Das Sauerstoff-Verhältniss, welches sich hieraus ergiebt, ist $Al_2O_3 : SiO_3 : RO = 25,75 : 1,99 : 9,36$. Nimmt man an, dass $3Al_2O_3$ durch $2SiO_3$ ersetzt werden (s. Isomorphie, polymere), so entsteht das Verhältniss $[Al_2O_3] : RO = 28,74 ; 9,36$, welches zur allgemeinen Spinellformel $R_2O_3 . RO$ führt. — Der Gahnit ist dunkel lauchgrün, graulich- oder blaulichgrün gefärbt, hat weifsen Strich, Glasglanz (auf den Bruchflächen fettartig), ist an den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig. Seine Härte übertrifft die des Quarzes und erreicht mitunter die des Topases; sein Bruch ist muschlig, sein spec. Gewicht = 4,2 — 4,4, seine Krystallform ein regelmäfsiges Oktaëder. Er findet sich in einzelnen Krystallen im Talkschiefer eingewachsen zu Fahlun, derb zu Stor-Tuna in Schweden. Auch zu Franklin in New-Jersey und Haddam in Connecticut wird er angetroffen. *Th. S.*

Galactin. So hat Solli einen wachs- oder harzähnlichen Körper benannt, welchen er aus dem Safte des Kuhbaumes (s. Galactodendron) abschied, indem er den Rückstand des eingetrockneten Milchsaftes mit Aether auszog und den Aether verdampfen liefs. Er ist nach vorsichtigem Schmelzen durchsichtig, blassgelb, zähe, zwischen den Fingern Faden ziehend, perlartig glänzend, in der Kälte hart und spröde, löslich in Alkohol und Schwefelsäure, in der Hitze sich damit verkohlend, giebt mit Salpetersäure eine harzartige Masse, und wird von Aetzkali zwar aufgelöst, fällt aber beim Erkalten daraus unverändert wieder nieder. Zusammensetzung nicht ermittelt. *Wp.*

Galactodendron *utile, Palo de vacca, Palo de leche*, Kuhbaum, ein südamerikanischer, zur Familie der Urticeen gehöriger Baum, welcher einen trinkbaren, der Kuhmilch ähnlichen Saft liefert. Letzterer ist verschiedentlich analysirt worden. Im Wesentlichen ist er eine Emulsion von gewissen Harzen, die sich aus dem eingetrockneten Safte mit Alkohol von verschiedener Stärke und Temperatur ausziehen lassen und Oxydationsproducte des Radicals C_5H_4 zu seyn scheinen, mit Gummi, Zucker und einem eiweifs- oder caoutschuckähnlichen Körper gemengt. In Betreff der letzteren weichen die Untersuchungen sehr von einander ab. Als Marchand den eingetrockneten Milchsaft nach einander mit kaltem absoluten Alkohol, mit kochendem schwachen Weingeist, dann mit kochendem absoluten Alkohol, und endlich mit kochendem Wasser behandelt hatte, erhielt er ihn mit folgenden Eigenschaften: dunkelfarbig, Faden ziehend, unlöslich in Alkohol, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, in Ae-

ther aufquellend, mit Kalihydrat zusammengeschmolzen nur eine Spur Ammoniak entwickelnd, auf Platinblech schmelzend und mit caoutschuckähnlichem Geruche und stark rufsender Flamme verbrennend. Zusammensetzung: $C_{40}H_{33}O_3$ oder 8 (C_5H_4) + HO + O_2. Heintz erhielt bei gleichem Verfahren einen Körper, der sich in Kalilauge vollständig löste, sehr stickstoffhaltig war und von der Zersetzung einer proteïnartigen Substanz herzurühren schien.

Der Saft des Kuhbaumes kommt wohl selten ganz unverändert nach Europa. Beim Oeffnen der Gefäfse entwickelt sich gewöhnlich Kohlensäure und durch Destillation lässt sich eine flüchtige Säure daraus abscheiden, die den eigenthümlichen Geruch der Buttersäure besitzt. Vielleicht lassen sich die Abweichungen in den Resultaten auch dadurch erklären, dass unter demselben Namen verschiedene Producte zu uns kommen. *Wp.*

Galactometer, Galactoskop. Man hat verschiedene Methoden und Instrumente in Anwendung gebracht, um die Milch auf ihren Gehalt an Fett und Käsestoff zu prüfen und sich so gegen betrügliche Beimischungen zu schützen. Jones bringt die Milch in verticale, graduirte Glasröhren und vergleicht die Höhe der nach einiger Zeit sich abscheidenden Rahmschicht. Auf diese Weise erfährt man natürlich nur den Fettgehalt der Milch. Auch ist dies Verfahren deshalb nicht genau, weil die Rahmschicht bei längerer Dauer der Prüfung ihr Volumen verändert und andere Umstände, z. B. Verdünnung der Milch, auf die Schnelligkeit ihrer Abscheidung Einfluss haben.

Chevallier und Henry verbinden das obige Verfahren mit der Anwendung eines Aräometers, an dessen Graduirung die Punkte, bis zu welchen das Instrument in gute, unverfälschte Milch einsinkt, durch gefärbte Grade hervorgehoben sind.

Simon's Verfahren gründet sich darauf, dass Käsestoff und Butter, besonders bei ganz gelinder Erwärmung, durch Galläpfeltinctur vollständig niedergeschlagen werden. Er bestimmt nun, wie viel er, dem Volumen nach, von einer Galläpfeltinctur von bekannter Stärke zur Fällung einer normalen Milch nöthig hat und vergleicht damit andere Milchsorten.

Donné hat zur Prüfung der Milch ein Galactoskop vorgeschlagen, wobei er von der Annahme ausgeht, dass allein die Milchkügelchen, welche den wahren Gehalt der Milch darstellen, die Milch undurchsichtig machen. Er schliefst nun Milch in den Raum zwischen zwei Plangläsern ein, die ein jedes in einer ziemlich weiten cylindrischen Fassung befestigt sind. Diese Fassungen passen durch ein recht feines Schraubengewinde in einander und durch Drehen desselben lassen sich demnach die innerhalb befindlichen Plangläser mehr oder weniger nähern, wobei man zugleich an der Gröfse der Umdrehung ein Maafs der Annäherung der Plangläser hat. Durch die so eingeschlossene Milchschicht beobachtet er nun ein Kerzenlicht, bis wo die Spitze desselben anfängt unsichtbar zu werden. Je dünner die Schicht der Milch, um diesen Punkt zu erreichen, desto reichhaltiger die Milch. *Wp.*

Galambutter s. Fette S. 107.

Galbanum (Mutterharz), ein Gummiharz, welches von einigen Doldengewächsen Syriens, Persiens und Aethiopiens erhalten wird

Als Stammpflanzen führt man *Galbanum officinale, Ferula galbanifera, Opoidea galbanifera, Bubon gummiferum* und *B. galbanum* an, doch ist es noch nicht mit Sicherheit entschieden, ob es wirklich von diesen Pflanzen gesammelt wird. Im Handel werden zwei Sorten von Galbanum unterschieden, levantisches und persisches; das erstere kommt theils in Körnern, theils in Massen vor, das letztere bildet ebenfalls zusammenhängende Massen, welche sich durch ihre gröfsere Weichheit vom levantischen unterscheiden. Es hat einen eigenthümlichen, starken, durchdringenden Geruch, welcher beim levantischen nicht ganz unangenehm ist, beim persischen dagegen an Stinkasant erinnert. Der Geschmack ist scharf, harzig, widrig und bitter. Mit Wasser angerieben bildet es eine Emulsion, in Alkohol ist es theilweise löslich und die Lösung reagirt sauer. Nach Meissner enthält das levantische Mutterharz 3,4 Proc. ätherisches Oel, 65,8 Harz, 22,6 Gummi, 1,8 Pflanzenschleim und aufserdem Wasser und fremde Einmengungen, welche nach Neumann auf 14 Proc. steigen können. Neumann und auch Pelletier fanden den Gehalt an ätherischem Oel doppelt so grofs wie Meissner. Die Zusammensetzung des durch Weingeist ausgezogenen Harzes ist nach Johnson $C_{40}H_{27}O_7$. Durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Galbanum entsteht nach Böttger und Will Styphninsalpetersäure ohne gleichzeitige Bildung von Oxalsäure, nach Meissner wird bei Anwendung einer Säure von 1,21 specif. Gew. neben einigen anderen Producten auch Essigsäure und Oxalsäure erhalten. Bei der trockenen Destillation des Mutterharzes gehen zuerst etwa 6 Proc. einer gelblich gefärbten, Essigsäure haltenden, Flüssigkeit über, dann eine fast gleiche Menge eines hellgrünen leichten Oeles, welchem ein blaues und zuletzt schwärzlichbraunrothes folgt, die aber bis jetzt nicht Gegenstand einer näheren Untersuchung waren. *Str.*

Galbanumöl, wird durch Destillation des Mutterharzes mit Wasser zu etwa 3½—6 Proc. erhalten. Es ist farblos, hat 0,92 spec. Gew., schmeckt anfangs brennend, dann kühlend und bitter und löst sich leicht in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Ueber die bei der trockenen Destillation des Mutterharzes auftretenden Oele s. Galbanum. *Str.*

Galeerenofen, ein Destillirofen mit einer oder mehreren Reihen Retorten, welche durch ein gemeinschaftliches Feuer geheizt werden. Die aus dem Ofengemäuer — gewöhnlich zu beiden langen Seiten desselben — hervorragenden Reihen der Retortenhälse erinnern einigermafsen an die unter dem Namen »Galeeren« bekannten Ruderschiffe, von denen obige Benennung entnommen ist. Man bedient sich der Galeerenöfen zur Destillation des Schwefels, des Vitriolöles, des Quecksilbers u. s. w. *Th. S.*

Galena syn. Bleiglanz (s. d.).

Galgantwurzelöl. Aetherisches Oel in der Wurzel von *Alpinia Galanga* enthalten. Es ist gelblichweifs, von cajeputartigem, aber von dem Galgant durchaus unähnlichem Geruch, von Cardamomen ähnlichem, gelind erwärmendem Geschmack, sehr dünnflüssig, leichter als Wasser, nicht sehr flüchtig, mit Alkohol und Aether in jedem Ver-

hältnisse mischbar, in Ammoniak und Aetzkali nicht sehr löslich. Durch Einwirkung der Luft verdickt es sich und verliert den Geruch.
V.

Galipein s. Cusparin.

Galipot s. Pinusharz.

Galläpfel, *Not gall, Noir de galles,* sind Auswüchse, die durch den Stich der Gallwespe (*Cynips folii quercus seu Diplolepis gallae tinctoriae*), wenn sie ihre Eier in die Blattstiele der Färbereiche legt, entstehen. Der Auswuchs umschliefst die Eier als eine schwammige aufgedunsene Masse, später erhärtet er und wird von den auskriechenden Insecten durchbrochen.

Die besten Galläpfel wachsen in der Levante und zwar werden die schwarzen *Galle noire, verte*; *blue galle*, aleppischen Gallus am meisten geschätzt; sie sind schwer, dicht, stachlig, von schwärzlich- oder bräunlichgrüner Farbe, von dem noch nicht völlig entwickelten Insect im Inneren nicht angefressen oder gar durchbohrt. Die sogenannten weifsen Galläpfel, *Galle fausse ou blanche*, sind meist etwas gröfser, gelblichgrau von Farbe, viel leichter, schwammig und von dem vollständig entwickelten Insect durchbohrt. Sie haben weniger Werth als die schwarzen.

Schlechtere Sorten werden in Dalmatien, Illyrien, Calabrien gesammelt und z. B. unter dem Namen: Triestiner Galläpfel zu uns gebracht, sie sind kleiner, runzlich, bräunlich von Farbe.

Auch auf unseren Eichbäumen finden sich bisweilen Galläpfel, manchmal sehr kleine an der Unterseite der Blätter; sie sind aber kaum an Gerbsäure reicher als die Blätter selbst.

Die Galläpfel finden wegen ihres grofsen Gehaltes an Gerbsäure, namentlich für die Dintenbereitung, sowie zum Schwarz- und Graufärben in der Färberei, der Türkischrothfärberei und Kattundruckerei, eine beträchtliche Anwendung.

Nach Humphry Davy enthalten sie:

Gerbsäure durch eingelegte thierische Haut ausfällbar	26,0
Schleim und Extractsubstanz	2,5
Galläpfelsäure	6,0
Kalk und andere Salze	2,5
Unlösliche Pflanzenfaser	63,0
	100,0

V.

Galläpfelsäure s. Gerbsäure.

Galle. Galle nennt man die Secretion der Leber von Thieren, welche sich in der Gallenblase, oder im Falle diese fehlt, in den Gallengängen ansammelt und während der Verdauung in den Zwölffingerdarm sich ergiefst. Aus dem frischgetödteten Thiere genommen, ist sie gelblich, braun, bis intensiv grün gefärbt, fadenziehend, von eigenthümlichem, widrigem, bei den verschiedenen Thierclassen wechselndem Geruche. Sie schmeckt bitter und etwas süfs. Ihre Reaction ist meistens schwach alkalisch, nie aber sauer. Mit Alkohol oder wenig Essigsäure vermischt, scheidet sich ein gefärbter Schleim ab (s. Gallenschleim), worauf die Galle ihre fadenziehende Beschaffenheit verloren hat.

Am häufigsten und ausführlichsten ist die Ochsengalle untersucht worden, und sie soll daher zuerst beschrieben werden. Dampft man sie im Wasserbade zur Trockne ab, so bleibt ein firnissglänzender Rückstand (von 7,16 Proc. nach Berzelius, bei 130° getrocknet, 8,49 nach Gmelin bei 100°), der sich in absolutem Alkohol unter Hinterlassung des Schleimes auflöst. Die grün oder gelblichbraun gefärbte Lösung lässt sich durch Behandeln mit thierischer Kohle in der Wärme vollständig entfärben (s. Gallenfarbstoff), und giebt hierauf, nach dem Zusatz von Aether, einen pflasterartigen Niederschlag, der sich bei längerem Stehen in der Flüssigkeit, in sternförmig gruppirte weiſse Nadeln verwandelt (Platner's krystallisirte Galle). Dampft man dagegen die alkoholische Lösung zur Trockne ab, so bleibt ein weiſser, amorpher Rückstand, der sowohl in Wasser als in Alkohol vollständig löslich ist, an Aether aber nur geringe Mengen von Cholsterin und Fett abgiebt. Auch dieser Rückstand verwandelt sich, wenn er bei 110—120° getrocknet worden ist, beim Uebergieſsen mit Aether, nach einiger Zeit in seidenglänzende Krystallnadeln.

Die wässerige Lösung dieses Rückstandes wird durch Essigsäure oder sehr verdünnte Mineralsäuren nicht getrübt, auf Zusatz von starker Salzsäure oder Schwefelsäure scheidet sich ein harzartiger Körper ab, der in Wasser sich wieder löst, nachdem man die saure Flüssigkeit von ihm abgegossen hat. Vermischt man die Galle mit wenig Schwefelsäure und überlässt sie in gelinder Wärme einige Zeit der Ruhe, so bedeckt sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit feinen Krystallen, die nach Demarçay aus Talgsäure und Margarinsäure bestehen. Kocht man dagegen die mit Schwefelsäure versetzte Galle, so scheiden sich ölartige Tropfen ab, die bei längerem Kochen eine immer festere Consistenz annehmen und zuletzt harzartig und hart werden.

Setzt man zur Galle Bleizuckerlösung, so entsteht ein anfangs schleimiger, gefärbter Niederschlag, der sich bei ruhigem Stehen sehr zusammenzieht, so dass man die schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von ihm abgieſsen oder abfiltriren kann. Diese Flüssigkeit reagirt sauer und giebt mit Bleiessig einen flockigen Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit zu einer pflasterartigen Masse vereinigt. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Ammoniak von Neuem einen geringen Niederschlag, und es bleibt ein kleiner Theil der organischen Substanz der Galle in Lösung.

Alle bis jetzt untersuchten Gallen zeigen folgende, von Pettenkofer angegebene Reaction. Vermischt man sie mit einigen Tropfen Zuckerlösung und bringt hierzu Schwefelsäurehydrat, so dass sich die Flüssigkeit stark erwärmt, so färbt sich dieselbe violetroth oder purpurn. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe wieder.

Setzt man zur Galle eine concentrirte Lösung von Kalihydrat oder kohlensaurem Kali, so scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dicke, terpenthinartige Masse ab, die in reinem Wasser sich leicht löst.

Die auf die vorherbeschriebene Weise mittelst Alkohol und Aether gereinigte Galle zieht an der Luft leicht Feuchtigkeit an; sie kann, ohne eine Veränderung zu erleiden, auf 120° erhitzt werden; in höherer Temperatur schmilzt sie, brennt mit ruſsender Flamme und hinterlässt eine leicht schmelzbare Asche von alkalischer Reaction, die auſser schwefelsaurem Natron, kohlensaurem Natron, cyansaurem Natron, geringe Mengen von

Chlornatrium, phosphorsaurem Natron, Kali, Eisen und Kalk enthält. Die Aschenmenge beträgt etwa 11,7 Proc. (darin 0,54 Proc. Kochsalz).

Frische Galle enthält aufserdem kohlensaures Ammoniak und doppelt kohlensaures Natron (L. Gmelin), kohlensaures Natron (Mulder).

Die gröfste Masse der Galle und diejenige, die derselben ihre charakteristischen Eigenschaften mittheilt, bilden die Natronsalze zweier Säuren, von denen die eine stickstoffhaltig, aber schwefelfrei (Cholsäure), die andere dagegen schwefel- und stickstoffhaltig (Choleïnsäure) ist[1]). Letztere Säure ist noch nicht im reinen Zustande dargestellt worden, erstere lässt sich nach folgenden Methoden rein gewinnen.

Cholsäure. Frische Galle wird mit neutralem essigsauren Bleioxyd versetzt und der entstehende Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Man behandelt denselben hierauf mit kochendem Alkohol (von 85 Proc.), filtrirt durch ein warm gehaltenes Filter und leitet durch die noch heifse Lösung Schwefelwasserstoffgas. Man trennt das niederfallende Schwefelblei durch Filtration und wäscht es mit anfangs schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, das man zu dem Filtrat fliefsen lässt. Das Wasser läuft bald milchig ab und man fährt mit dem Auswaschen fort, bis das ganze Filtrat eine milchweifse Flüssigkeit bildet, die man hierauf sich selbst überlässt. Nach 12 — 24 Stunden ist dieselbe zu einer Masse von sternförmigen feinen Nadeln von Cholsäure erstarrt. Filtrirt man die ausgeschiedenen Krystalle ab, so lässt sich durch vorsichtiges Verdunsten oder längeres Stehen des Filtrats in offenen Gefäfsen noch eine neue Portion von Cholsäure darstellen.

Eine andere Methode, die eine reichlichere Ausbeute liefert, ist folgende: Man dampft frische Ochsengalle im Wasserbade oder auf dem Sandbade zur Trockne, pulvert den Rückstand gröblich und behandelt ihn in der Kälte mit absolutem Alkohol. Die Lösung wird abfiltrirt und mit etwas Aether versetzt, worauf nach mehrstündigem Stehen sich eine pflasterartige, stark gefärbte Masse am Boden des Gefäfses angesammelt hat, von der man die Flüssigkeit abgiefst, welche mit neuen Portionen Aether versetzt wird. Bei ruhigem Stehen bilden sich nun eine Menge federförmiger Krystalle (Platner's krystallisirte Galle), die längere Zeit hindurch sich vermehren. Man giefst die Flüssigkeit von denselben ab, wäscht den Rückstand mit wenig Aether aus und löst ihn noch ätherhaltig in Wasser auf. Die Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sie stark milchig getrübt ist, und sich selbst überlassen. Nach 12 — 24 Stunden hat sich die ganze Flüssigkeit mit Krystallen, meistens vermengt mit öligen Tropfen, durchzogen, die man auf ein Filter wirft und mit kaltem Wasser auswäscht.

Die auf die eine oder andere Art erhaltenen Krystalle werden mit kochendem Wasser behandelt, worin sie sich unter Zurücklassung weifser Schüppchen lösen, und aus der filtrirten und erkalteten Lösung krystallisirt reine Cholsäure. Diese Säure besitzt folgende Eigenschaften. Es sind feine weifse Nadeln, an denen man selbst unter dem Mikroskope bei 300facher Vergröfserung kaum einen Durchmesser bemerkt

---

[1]) Die in diesem Artikel angeführten Spaltungsweisen der Ochsengalle, so wie die Angaben über die Zusammensetzung der hierbei entstehenden Producte sind die Resultate der neuesten Untersuchungen, welche etwas ausführlicher angeführt werden sollen, damit sie als Berichtigungen und Vervollständigungen der früheren Artikel über Choleïnsäure und Cholinsäure dienen können.

und die, auf einem Filter gesammelt, anfangs sehr voluminös sind, beim Trocknen sich zusammenziehen und das Papier als ein dünnes, seidenglänzendes Blatt bedecken. 1000 Thle. kaltes Wasser lösen 3,3 Thle., kochendes 8,3 Thle. Säure. Die kalte wässerige Lösung schmeckt süfslich und etwas bitter, röthet Lackmus und zeigt keine Reaction mit Säuren, Bleizucker und salpetersaurem Silberoxyd; Bleiessig wird schwach gefällt.

Die Säure löst sich äufserst leicht in Alkohol und bleibt beim Verdampfen desselben als harzartige Masse zurück, die eine theilweise Zersetzung erlitten hat. Durch Wasser wird die alkoholische Lösung milchig getrübt, und bei ruhigem Stehen scheidet sich die Säure in nadelförmigen Krystallen aus. In Aether ist sie nur wenig löslich, ziemlich leicht, wenn derselbe auch nur wenig Alkohol enthält. In concentrirter kalter Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure löst sie sich leicht auf; auch Ammoniak, verdünnte kaustische oder kohlensaure Alkalien und Barytwasser lösen sie in reichlicher Menge. Auf Zusatz verdünnter Säuren, auch durch Essigsäure, fällt ein harzartiger Niederschlag, der sich nach längerem Stehen, schneller auf Zusatz von Aether, in Krystalle verwandelt. Die neutralen Salze dieser Säure zeigen in wässeriger Lösung folgende Reactionen: Weder Kalk noch Baryt oder Magnesiasalze geben eine Fällung; mit Bleizucker entsteht ein flockiger Niederschlag, worauf mit Bleiessig oder Ammoniak ein neuer weit geringerer Niederschlag entsteht. Kupfersalze erzeugen bläulichweifse Flocken, Eisenchlorid gelbliche Flocken; salpetersaures Silberoxyd giebt mit einer Lösung, die 1 Proc. Cholsäure enthält, einen starken gallertartigen Niederschlag, der sich beim Kochen theilweise, bei verdünnteren Lösungen ganz auflöst. Manganoxydulsalze und Quecksilberchlorid geben keinen Niederschlag. In Alkohol lösen sich die cholsauren Salze sämmtlich auf.

Setzt man zur Lösung eines cholsauren Salzes einige Tropfen Zuckerlösung und hierauf concentrirte Schwefelsäure, so entsteht bei gelindem Erwärmen eine violetrothe Farbe, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet.

Die bei dem Auflösen der rohen Cholsäure in kochendem Wasser zurückgebliebenen Blättchen sind Paracholsäure, eine Modification der Cholsäure, welche in Wasser unlöslich ist. Sie besitzt mit ihr gleiche procentische Zusammensetzung und kann durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser theilweise in Cholsäure verwandelt werden, während umgekehrt die Cholsäure bei längerem Kochen mit Wasser in Paracholsäure übergeht. Letztere ist in Wasser unlöslich und bildet perlmutterglänzende, der Margarinsäure gleichende Blättchen, die unter dem Mikroskope als sechsseitige Tafeln erscheinen. In den Salzen bestehen diese Modificationen nicht fort. Eine dritte Modification ist die harzartige Säure, sie wird in Berührung mit Aether schnell in den krystallinischen Zustand übergeführt. Die Formel der bei 100° getrockneten Cholsäure ist: $C_{52}H_{43}NO_{12}$ und ihre Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden im Mittel. Strecker.
52 Aeq.	Kohlenstoff	312	67,10	67,13
43 »	Wasserstoff	43	9,25	9,31
1 »	Stickstoff	14	3,01	2,98
12 »	Sauerstoff	96	20,64	20,58
		465	100,00	100,09

Die allgemeine Formel ihrer Salze: $C_{52}H_{42}NO_{11}.MO$ (Strecker).

Cholsaure Salze. Von ihnen ist nur das Natron, Ammoniak und Barytsalz untersucht

Cholsaures Natron. Man schüttelt eine alkoholische Lösung von Cholsäure mit zerfallenem kohlensauren Natron und versetzt das Filtrat mit Aether, worauf das Natronsalz in feinen, sternförmig gruppirten Nadeln sich ausscheidet. Sehr leicht in Wasser löslich, aber nicht an der Luft feucht werdend. Die Lösung schmeckt sehr süfs und wenig bitter. Auf Zusatz concentrirter Lösungen von Natronhydrat oder kohlensaurem Natron scheidet sich das Natronsalz als amorphe Masse an der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Löst sich in 26 Thln. absolutem Alkohol von 15° C. Beim Abdampfen der Lösungen bleibt es amorph zurück. Unlöslich in Aether. Schmilzt beim Erhitzen, brennt dann mit leuchtender Flamme und hinterlässt eine leicht schmelzbare Asche, die Cyansäure enthält. Das Kalisalz der Cholsäure gleicht in jeder Beziehung dem Natronsalz.

Cholsaures Ammoniak erhält man durch Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Cholsäure; scheidet sich beim Stehen in Krystallen aus, schneller auf Zusatz von Aether. Das feuchte Salz verliert beim Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur schon Ammoniak; auch beim Kochen der wässerigen Lösung entweicht Ammoniak und die Flüssigkeit reagirt nach einiger Zeit sauer.

Cholsaurer Baryt. Man löst Cholsäure kalt in Barytwasser auf, entfernt den Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure und verdampft die kochend filtrirte Lösung im Wasserbade zur Trockne. Amorphe weifse Masse, löst sich in 6 Thln. Wasser von 15° C., weit weniger in Alkohol.

Weder die wässerige, noch die alkoholische Lösung dieses Salzes wird durch Einleiten von Kohlensäure getrübt.

Zersetzungsproducte der Cholsäure.

a) Mit Alkalien. Beim Kochen der Lösung von Cholsäure mit concentrirten Alkalien oder mit starkem Barytwasser entweicht allmälig sehr wenig Ammoniak und das Destillat besitzt einen eigenthümlichen, widrigen Geruch. Nach mehrstündigem Kochen (6 Stunden) mit Barythydrat leitet man in die Lösung Kohlensäure und filtrirt dieselbe kochend von dem ausgeschiedenen kohlensauren Baryt ab. Sie enthält nun das Barytsalz einer stickstofffreien Säure, Cholalsäure (Strecker), früher Cholsäure von Demarçay, und aufserdem Glycocoll gelöst. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die Cholalsäure als eine amorphe Masse heraus. Man wäscht sie mit Wasser aus, und löst sie in einem Gemenge von Alkohol und Aether, woraus sie beim freiwilligen Verdunsten in Krystallen erhalten wird.

Aus der Salzsäure enthaltenden Lösung, welche von der Cholalsäure abfiltrirt wurde, entfernt man durch Schwefelsäure den Baryt und hierauf durch Kochen mit Bleioxydhydrat die überschüssige Schwefelsäure und die Salzsäure. Die filtrirte Flüssigkeit enthält nun Bleioxyd gelöst, das man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas fällt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit giebt beim langsamen Verdampfen Krystalle von Glycocoll [1]) (Strecker).

[1])

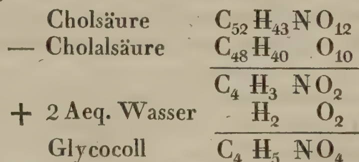
	Gefunden.	Glycocoll.
C	32,0	32,0
H	6,7	6,7
N	18,6	18,7
O	42,7	42,6
	100,0	100,0

Die auf solche Art erhaltene Cholalsäure besitzt folgende Eigenschaften: Sie krystallisirt aus der Lösung in Aether in geradrhombischen Säulen mit aufgesetzter Pyramide, an der hauptsächlich 2 gegenüberstehende Flächen ausgebildet sind; kleine Krystalle sehen wie sechsseitige Tafeln aus. Diese Krystalle sind farblos, glänzend und verwittern nicht an der Luft; sie verlieren, bis 140⁰ erhitzt, 4,2 Proc. vom Gewicht. Aus der kochend gesättigten Lösung der Säure in Weingeist scheidet sich dieselbe beim Erkalten in tetraëderähnlichen Krystallen aus, die an der Luft verwittern und 5 Atome Krystallwasser enthalten, die bei 100⁰ vollständig weggehen. Nach Kobell sind diese Krystalle quadratische Säulen mit Pyramide. Aus Alkohol auf Zusatz von Wasser erhält man die Säure in nadelförmigen Krystallen. Die Säure ist beinahe unlöslich in Wasser, selbst kochendem, leicht in Alkohol und ziemlich leicht in Aether löslich. Sie selbst schmeckt nur wenig bitter, die Lösung in Alkalien aber stark bitter, mit etwas süſsem Nachgeschmack. Sie löst sich leicht in Ammoniak, Alkalihydraten und kohlensauren Alkalien; aus diesen Lösungen scheidet ein starker Ueberschuss von Kali oder kohlensaurem Kali das Kalisalz der Cholalsäure ab. Auch in Barytwasser löst sich die Säure in ziemlicher Menge auf, doch weniger leicht als Cholsäure. Säuren, selbst Essigsäure, fällen aus diesen Lösungen Cholalsäure als harzartige weiche Masse, die sich nach einiger Zeit in ein Haufwerk von Krystallen verwandelt, besonders schnell auf Zusatz von wenig Aether. Die concentrirte Lösung des Barytsalzes giebt mit Kalksalzen einen molkigen Niederschlag; mit Bleisalzen und Silbersalzen entstehen Niederschläge, die sich in viel Wasser lösen, mit Manganchlorür ein flockiger, wenig löslicher Niederschlag.

Mit Schwefelsäure und Zuckerlösung erwärmt, färbt sich die Cholalsäure violetroth. Formel der bei 140⁰ getrockneten Säure: $C_{48}H_{40}O_{10}$. Ihre Zusammensetzung:

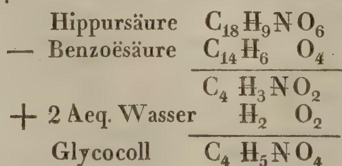
			Berechnet.	Gefunden. Strecker.
48 Aeq.	Kohlenstoff	288	70,59	70,54
40 »	Wasserstoff	40	9,80	9,84
10 »	Sauerstoff	80	19,61	19,62
		408	100,00	100,00

Hiernach erklärt sich die Zersetzung der Cholsäure mit Alkalien in folgender Weise:



Cholsäure	$C_{52}H_{43}NO_{12}$
— Cholalsäure	$C_{48}H_{40}O_{10}$
	$C_4H_3NO_2$
+ 2 Aeq. Wasser	H_2O_2
Glycocoll	$C_4H_5NO_4$

Diese Spaltung der Cholsäure in Glycocoll und eine stickstofffreie Säure ist demnach vollkommen analog der der Hippursäure in Glycocoll und Benzoësäure:



Hippursäure	$C_{18}H_9NO_6$
— Benzoësäure	$C_{14}H_6O_4$
	$C_4H_3NO_2$
+ 2 Aeq. Wasser	H_2O_2
Glycocoll	$C_4H_5NO_4$

Cholsäure und Hippursäure müssen hiernach als gepaarte Glycocollverbindungen angesehen werden, und nicht etwa als salzartige Verbindungen von Benzoësäure oder Cholalsäure mit Glycocoll.

Cholalsaure Salze. Die Salze der Cholalsäure mit den Alkalien lösen sich leicht in Wasser und Alkohol auf; beim Abdampfen der wässerigen Lösung krystallisiren sie nur schwierig. Die alkoholische Lösung hinterlässt sie amorph; auf Zusatz von Aether erhält man sie in feinen Krystallen. Die allgemeine Formel dieser Salze ist: $C_{48} H_{39} O_9 . MO$ (Strecker).

Die Cholalsäure besitzt einen schwach sauren Charakter; das Ammoniaksalz verliert beim Kochen mit Wasser einen Theil seines Ammoniaks. Das Barytsalz schiefst beim Verdampfen der wässerigen Lösung in feinen Krystallen am Rande des Gefäfses an. Die wässerige Lösung desselben wird durch Kohlensäure in der Kälte in der Art zersetzt, dass zuerst wenig kohlensaurer Baryt niederfällt, worauf die Säure nebst wenig Baryt sich ausscheidet. Aus der alkoholischen Lösung dieses Salzes fällt Kohlensäure den ganzen Barytgehalt aus, so dass die reine Säure gelöst bleibt.

b) Mit Säuren. Beim Kochen mit ziemlich concentrirten Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure) erleidet die Cholsäure die nämliche Spaltung in Glycocoll und Cholalsäure, aber letztere Säure erfährt sogleich eine Veränderung, indem aus ihren Elementen Wasser austritt, wodurch neue harzartige Körper entstehen. Man erhält daher dieselben harzartigen Producte, mag man Cholsäure oder Cholalsäure anwenden. Je nachdem man das Kochen kürzere oder längere Zeit fortsetzt, besitzt der abgeschiedene harzartige Körper eine andere Zusammensetzung. Das erste hierbei entstehende Product ist die Choloïdinsäure (s. d.) (Demarçay), und das Endproduct Dyslysin. Berzelius unterscheidet in dem aus Galle beim Kochen mit Salzsäure abgeschiedenen Harze 2 Säuren, Fellinsäure und Cholinsäure (siehe diese), die aber nicht leicht von einander getrennt werden können. Die fellinsauren Erden und schweren Metalloxyde sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich, in Alkohol dagegen löslich; sie fallen im Anfange in käseartigen Flocken nieder, die sich zu einer weichen pflasterartigen Masse vereinigen. Die cholinsauren Erden und schweren Metalloxyde sind flockig und zusammenklebend. Der cholinsaure Baryt soll in Alkohol schwerer löslich seyn, als der fellinsaure Baryt, und dieses Verhalten zur Trennung beider Säuren benutzt werden können, was aber Mulder nicht vollständig gelang. Nach Mulder unterscheidet sich die Fellinsäure durch 2 Atome Wasser, welche sie mehr enthält, von der Cholinsäure.

Die Formel der Choloïdinsäure ist $C_{48}H_{39}O_9$ (Strecker) und hiernach ihre Zusammensetzung:

	Berechnet.		Gefunden. Dumas u. Pelouze	Theyer u. Schlosser	Strecker	
48 Aeq. Kohlenstoff	288	72,19	72,0	71,9	71,92	72,34
39 » Wasserstoff	39	9,79	9,7	9,8	9,78	9,86
9 » Sauerstoff	72	18,02				
	399	100,00				

Diese Säure entsteht mithin aus Cholalsäure durch Austritt von 1 At. Wasser. Man erhält sie auch durch Erhitzen von Cholalsäure auf 210° C., wobei dieselbe 2,2 Proc. = 1 At. Wasser verliert.

Diese Säure verbindet sich mit den Basen ohne Abscheidung von Wasser; die allgemeine Formel der choloïdinsauren Salze ist demnach: $C_{48}H_{39}O_9$. MO; sie besitzen daher gleiche Zusammensetzung mit den cholalsauren Salzen.

Dyslysin. Um dasselbe zu erhalten, muss man Cholsäure oder Cholalsäure sehr lange (18 Stunden) mit concentrirter Salzsäure kochen. Es ist ein harzartiger, meist braun gefärbter Stoff, der in kaltem Alkohol und Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol schwer löslich, in Aether leicht löslich ist. Aus der ätherischen Lösung wird er auf Zusatz von Alkohol gefällt. Verbindet sich nicht mit Basen und ist daher unlöslich in Ammoniak und Kalilauge. Durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung in der Wärme löst es sich auf, und verwandelt sich wieder in Cholinsäure und Fellinsäure, nebst etwas Cholalsäure zurück (Berzelius). Seine Formel ist: $C_{48}H_{36}O_6$ (Strecker).

Zusammensetzung:

		Berechnet.		Gefunden. Theyer u. Schlosser	Mulder		Strecker.
48 Aeq.	Kohlenstoff	288	77,42	77,3	77,0	76,6	77,4
36 »	Wasserstoff	36	9,67	9,7	9,6	9,8	9,6
6 »	Sauerstoff	48	12,91	13,0	13,4	13,6	13,0
		372	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0

Folgende Zusammenstellung erklärt deutlich die bei der Enstehung dieser Producte stattfindende Zersetzung, wobei stets nur Wasser austritt, der bei der Rückverwandlung mit alkoholischer Kalilösung aufgenommen wird. Zugleich ergiebt sich daraus die Möglichkeit der Existenz von Zwischenproducten zwischen Choloïdinsäure und Dyslysin, die indessen noch nicht genau charakterisirt sind.

Cholalsäure $C_{48}H_{40}O_{10}$
Choloïdinsäure $C_{48}H_{39}O_9$
Dyslysin $C_{48}H_{36}O_6$

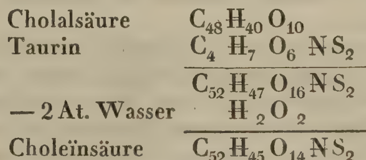
In demselben Verhältniss, in dem der Sauerstoffgehalt dieser Substanzen abnimmt, verringert sich die Löslichkeit derselben in Wasser, während die Löslichkeit in Aether zunimmt. Der saure Charakter dieser Substanzen nimmt zugleich damit ab.

Choleïnsäure. Nachdem der in frischer Galle durch neutrales essigsaures Bleioxyd entstandene Niederschlag abfiltrirt worden ist, bewirkt basisch essigsaures Bleioxyd einen neuen Niederschlag, der von dem ersten wesentlich verschieden ist. Ersterer enthält nämlich aufser Schleim und Farbstoff vorzugsweise cholsaures Bleioxyd, letzterer dagegen ist ein Gemenge von basisch cholsaurem Bleioxyd und choleïnsaurem Bleioxyd, mit mehr oder weniger grofsen Mengen von Bleisalzen der fetten Säuren. Man hat bis jetzt die Choleïnsäure noch nicht rein daraus darstellen können, weil sie beinahe dieselben Reactionen wie Cholsäure zeigt, und zugleich so leicht zersetzt wird, dass man die Anwendung von starken Säuren und Alkalien vermeiden musste. Zersetzt man das Bleisalz in Wasser vertheilt, mit einer zur vollständigen Zersetzung des Bleisalzes nicht ausreichenden Menge von verdünnter Schwefelsäure, so zeigt die Lösung folgende Reactionen: Auf Zusatz von mehr Schwefelsäure oder Salzsäure scheidet sich ein harzartiger Niederschlag aus, der nach dem Abgiefsen der Säure in reinem Wasser

sich wieder löst. Uebergiefst man den Niederschlag mit Aether, so entstehen in demselben nach längerer Zeit sternförmige Nadeln von Cholsäure, und auf Zusatz von Wasser bleiben diese zurück, während sich der amorphe Theil löst. Die reine Choleïnsäure wird wahrscheinlich weder von verdünnten, noch von concentrirten Säuren gefällt, wenigstens soll es nach Berzelius zuweilen Ochsengallen geben, die nach Abscheidung des Schleimes durch Essigsäure, von Säuren durchaus nicht getrübt werden. Ihre Gegenwart verhindert die Fällung der Cholsäure durch verdünnte Mineralsäuren oder Pflanzensäuren; das Cholsterin und die Fette verdanken ihr ebenfalls ihre Auflösung in der Galle.

Die Lösung dieser Säure wird nach der Neutralisation mittelst eines Alkali's durch neutrales essigsaures Bleioxyd nicht gefällt, aber auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein flockiger, bald zusammenklebender Niederschlag. Kupfer- oder Silbersalze erzeugen keine Fällung. Die Choleïnsäure enthält Schwefel unter ihren Elementen und liefert bei der Zersetzung mit Säuren oder Alkalien Taurin, und aufserdem dieselben stickstofffreien Säuren, welche aus Cholsäure entstehen. Sie enthält demnach dieselbe Säure gepaart mit Taurin, welche mit Glycocoll gepaart, die Cholsäure constituirt (Strecker).

Es wurde dies auf folgende Art nachgewiesen: Der durch Bleiessig entstehende Niederschlag wurde mit Barytwasser behandelt, worin Cholsäure und Choleïnsäure unter Abscheidung des Bleioxyds sich lösen, und die filtrirte Lösung mit starkem Barytwasser längere Zeit (18 Stunden) gekocht, wobei die Lösung vollkommen klar blieb. Der Ueberschuss von Baryt wurde durch Kohlensäure entfernt, und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Es schied sich hierbei reine Cholalsäure in beträchtlicher Menge aus. Aus dem Filtrat wurde der Baryt durch Schwefelsäure, und die Salzsäure und überschüssige Schwefelsäure mit Bleioxyd entfernt, worauf das gelöste Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff gefällt wurde. Die Lösung gab darauf beim Abdampfen zweierlei Krystalle, welche aus viel Taurin und wenig Leimzucker bestanden. Beim Behandeln mit Salzsäure und Alkohol löste sich Glycocoll auf, und es blieb reines Taurin zurück. Auch das Bleioxyd, mittelst dessen die Schwefelsäure und Salzsäure entfernt wurden, enthielt keine organische Substanz, aufser einer geringen Menge von Cholalsäure. Die einzigen hierbei auftretenden Producte sind demnach Cholalsäure, Taurin und Glycocoll, von welchen die Choleïnsäure einen Theil der Cholalsäure und Taurin geliefert haben muss. Die Formel der Choleïnsäure ist demnach:



Cholalsäure	$C_{48}H_{40}O_{10}$
Taurin	$C_4\ H_7\ O_6\ NS_2$
	$C_{52}H_{47}O_{16}NS_2$
— 2 At. Wasser	H_2O_2
Choleïnsäure	$C_{52}H_{45}O_{14}NS_2$

Die Annahme, dass bei der Spaltung der Choleïnsäure in Cholalsäure und Taurin 2 Atome Wasser eintreten, beruht auf der Ansicht, dass diese Spaltung analog der der Cholsäure stattfindet.

Beim Kochen der Choleïnsäure mit concentrirten Säuren findet dieselbe Zersetzung in Taurin und die im Vorhergehenden erwähnten stickstofffreien Producte (Choloïdinsäure und Dyslysin) Statt. Obgleich

die Choleïnsäure noch nicht rein dargestellt worden, so ergiebt sich dies doch daraus, dass bei der Zersetzung der gereinigten Galle mit Säuren, aufser Choloïdinsäure, Taurin und Glycocoll, keine anderen organischen Producte entstehen.

Es enthält demnach die Ochsengalle als wesentliche Bestandtheile eine einzige Säure, gepaart mit Glycocoll und mit Taurin, wodurch zwei von einander verschiedene Säuren, Cholsäure und Choleïnsäure, entstehen.

Nachdem die Galle durch neutrales und hierauf durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt worden ist, bleibt noch wenig organische Substanz gelöst, welche indessen von der gefällten nicht verschieden ist. Das cholsaure Bleioxyd und das choleïnsaure Bleioxyd sind nämlich in Wasser nicht unlöslich, besonders wenn dasselbe essigsaure Salze enthält. Der gelöst bleibende Theil besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie die ganze Galle (Theyer und Schlosser), und man kann aus demselben krystallisirtes cholsaures Natron darstellen (Strecker). Durch Zersetzung mit Säuren liefert er dieselben harzartigen Substanzen, und aufserdem Taurin und Glycocoll. Berzelius zeigte zuerst, dass die Galle beim Faulen eine ähnliche Zersetzung erleidet, wie durch Säuren oder Alkalien. Es entstehen stickstofffreie Säuren, Cholalsäure namentlich, und Taurin; es ist wahrscheinlich, dass hierbei auch Leimzucker auftritt, doch wurde noch nicht nach ihm gesucht. Aufser diesen Substanzen unterschied Berzelius zwei harzartige Säuren, Cholansäure und Fellansäure. Letztere ist erdig, abfärbend und geht Verbindungen mit Basen ein, die sich von denen der Cholalsäure nur dadurch unterscheiden, dass sie nicht krystallisiren. Berzelius hält es demnach für möglich, dass sie eine isomerische Modification der Cholalsäure ist. Cholansäure nennt Berzelius eine in der eingedampften Galle (*Bilis bubula spissata*) nach längerer Aufbewahrung gefundene Säure, welche ein weifses, lockeres und abfärbendes Pulver bildete. Sie löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether und bildet unkrystallisirbare Salze; die der Alkalien sind in Wasser löslich, die der Erden und schweren Metalloxyde wenig löslich. Ueber die Eigenschaften dieser beiden Säuren ist im Wesentlichen nichts Näheres bekannt.

Es mögen jetzt einige Worte über die wichtigsten Untersuchungen folgen, welche bis jetzt mit der Ochsengalle angestellt wurden. Thénard hat zuerst die Galle einer genaueren Prüfung unterworfen (1805 und 6) und den durch Bleizucker fällbaren Theil unter dem Namen Gallenharz von dem gelöstbleibenden Picromel unterschieden. Letzteres bedingte nach diesem Chemiker die Auflösung des in Wasser unlöslichen Gallenharzes.

Berzelius, der beinahe gleichzeitig die Ochsengalle untersuchte (1807), nahm in derselben einen einzigen Stoff (Gallenstoff) an, der für sich in Wasser löslich sey, aber mit Säuren unlösliche Verbindungen bilde, und deshalb durch dieselben gefällt werde.

L. Gmelin nahm 1826 als wesentliche Bestandtheile in der Ochsengalle Gallenharz und Picromel (Gallensüfs) an, unterschied aber aufserdem noch viele andere Stoffe als in geringerer Menge vorhanden, und stellte namentlich zuerst die Cholsäure, sowie Taurin dar.

Er fällte die Galle zuerst durch neutrales und nachher durch basisch essigsaures Bleioxyd. Die hierauf gelöst bleibende organische Substanz nannte er Gallensüfs.

Von nun an betheiligte sich Liebig lebhaft an der Untersuchung der Ochsengalle und die meisten der folgenden Arbeiten wurden im Laboratorium zu Giefsen angestellt.

Demarçay nahm (1838) in der Ochsengalle eine einzige Säure an, welche er Choleïnsäure nannte, und welche in Verbindung mit Natron den wesentlichen Bestandtheil der Galle bilde. Er zeigte, dass diese Säure beim Kochen mit Mineralsäuren in Choloïdinsäure und Taurin zerfalle, und dass beim Kochen mit Alkalien sich aus derselben eine krystallisirte Säure bilde, welche er für identisch mit Gmelin's Cholsäure hielt.

Berzelius[1]) machte 1842 eine neue Untersuchung der Galle bekannt, nach welcher die Ochsengalle einen einzigen Stoff enthalten sollte, den er Bilin nannte und der bei seiner Zersetzung mehrere harzartige Säuren, Taurin und Ammoniak liefere, die sich auch in frischer Galle schon in geringer Menge befänden. Das Bilin ist nach Berzelius ein Stoff, der sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen verbindet; alle diese Verbindungen sind löslich. Durch kochende Behandlung mit Säuren zerfällt es in Fellinsäure, Cholinsäure, Taurin und Ammoniak, nach anhaltendem Kochen liefert es Dyslysin.

Bilin verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Fellinsäure und Cholinsäure, und bildet so eigenthümliche gepaarte Säuren, Bilifellinsäure und Bilicholinsäure. Die Darstellung des Bilins nach Berzelius ist folgende: Man löst eingetrocknete Galle in absolutem Alkohol, und fällt aus dieser Lösung durch Schwefelsäure die Basen (was aber nicht vollständig gelingt). Man entfernt nun die Schwefelsäure durch Abdampfen mit kohlensaurem Bleioxyd, das gelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff und vermischt mit Wasser. Von dem hierbei entstehenden Niederschlage giefst man die Flüssigkeit klar ab, und erwärmt sie mit geschlämmtem Bleioxyd, so lange dieses noch zusammenklebt, und dampft die abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst, den man wieder verdampft. Das so dargestellte Bilin ist neutral, schmeckt bitter und etwas süfslich, die wässerige Auflösung riecht beim Abdampfen wie gekochter Leim. Aus dem früher Mittgetheilten ergiebt sich, dass dieses Bilin nichts Anderes ist, als unzersetzte Galle, wahrscheinlich vermengt mit Leimzucker.

Die in den Jahren 1843 — 45 erschienenen neuen Untersuchungen der Galle von Kemp, Theyer und Schlosser[2]) bestätigten im Wesentlichen die Angaben Demarçay's und enthalten schätzbare, analytische Daten über die Zusammensetzung der Galle und ihrer Zersetzungsproducte.

Einen wesentlichen Einfluss auf die weiteren Fortschritte übte Redtenbacher's Entdeckung des Schwefelgehalts des Taurins, den man bis dahin (1845) übersehen hatte. Platner stellte zuerst die gereinigte Galle in krystallisirter Form dar und beschrieb sie unter dem Namen krystallisirte Galle.

Mulder hat 1847 eine weitläufige Arbeit bekannt gemacht (Untersuchung über die Galle von G. J. Mulder), die als ein in Zahlen formulirter Commentar zu Berzelius' Untersuchung angesehen wer-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXIII u. XLIII.
[2]) Ann. der Chem. u. Pharm. L. und XLVIII.

den muss. Nach ihm sind alle Säuren der Galle stickstofffrei und nach der Formel $C_{50}H_{36}O_6 + xHO$ zusammengesetzt, wozu im Bilin noch die Elemente von Taurin und Ammoniak treten.

In demselben Jahre erschien die Untersuchung der Ochsengalle von Strecker[1]), worin zuerst die im Vorhergehenden mitgetheilte Ansicht über die Constitution der Galle aufgestellt wurde.

Was die Galle der übrigen Thiere betrifft, so hat sich, so weit sie bis jetzt untersucht sind, gezeigt, dass die meisten eine der Ochsengalle ähnliche Constitution besitzen, und nur die Schweinegalle weicht in einigen Beziehungen davon ab. Sie werden durch verdünnte Säuren nicht gefällt, meistens aber durch concentrirte und erleiden damit in der Wärme eine Veränderung, indem sich harzartige Körper ausscheiden und Taurin, wahrscheinlich meistens neben Glycocoll, gebildet wird. So weit man bis jetzt darüber urtheilen kann, bestehen die Gallen sämmtlicher Thiere aus gepaarten Glycocoll- und Taurinverbindungen, in einem bei derselben Thierspecies nahezu constanten Verhältniss vermengt, das indessen bei verschiedenen Thierclassen aufserordentlich wechselt, so dass selbst die eine dieser Verbindungen fehlen kann. So enthält die von Schlieper untersuchte Schlangengalle (*Boa anaconda*) nur die schwefelhaltige Säure (Choleïnsäure) verbunden mit Natron; die Zusammensetzung derselben ist:

	Aeq.	berechnet.	gefunden.
Kohlenstoff	52	58,1	58,1
Wasserstoff	44	8,2	8,5
Stickstoff	1	2,6	3,4
Sauerstoff	13	—	—
Schwefel	2	6,0	6,2
Natron	1	5,8	Asche 11,5 (enthalt. Schwefels. und Cyansäure).

Die durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällte Hammelsgalle besitzt eine schwach alkalische Reaction. Sie löst sich leicht in Wasser auf und diese Lösung giebt mit Bleizucker einen sehr geringen Niederschlag; auf Zusatz von Bleiessig fallen weifse Flocken, die sich zu einer pflasterartigen Masse vereinigen. Ammoniak, das man zu dem Filtrat bringt, erzeugt eine neue Fällung; ein Theil der organischen Substanz der Galle bleibt gelöst; nach Entfernung des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff und der freien Essigsäure durch Abdampfen lässt sich mittelst Bleiessig von Neuem ein Theil des Gallenbestandtheils niederschlagen. Durch Kochen der vereinigten Bleiniederschläge mit concentrirtem Barytwasser und Behandlung der Lösung auf die bei der Ochsengalle angegebene Weise erhielt man eine krystallisirte stickstofffreie Säure, die alle Eigenschaften sowie die Zusammensetzung der Cholalsäure besafs und aufserdem Taurin, dem eine sehr unbedeutende Menge von Glycocoll beigemischt war. Aus dem hier Angeführten ergiebt sich unzweifelhaft, dass die Hammelsgalle ebenfalls als Hauptmasse choleïnsaures und cholsaures Natron enthält, aber letztere Säure ist im Verhältniss zur ersteren in nur sehr kleiner Menge vorhanden. Damit stimmt denn auch der Schwefelgehalt der Hammelsgalle überein, der nach Bensch 5,7 — 5,3 Proc. beträgt.

[1]) Ann. d. Chem. und Pharm. LXV.

Galle vom Kabeljau (*Gadus Morrhua*). Die eingetrocknete Galle löst sich mit Ausnahme von wenig Schleim vollständig in Alkohol auf; aus dieser Lösung fällt Aether die gröfste Masse wieder aus. Der amorphe Niederschlag verwandelt sich, wenn man die Flüssigkeit von ihm abgiefst, bei längerem Stehen in concentrisch gruppirte Krystalle. Er löst sich leicht in Wasser, reagirt sehr schwach alkalisch, beinahe neutral; die Lösung wird von Salzsäure durchaus nicht gefällt. Auf Zusatz von Kalilauge wird die wässerige Lösung vollständig gefällt. Bleizucker erzeugt keinen Niederschlag, Bleiessig einen flockigen, allmälig sich pflasterartig ansammelnden Niederschlag, der beim Kochen sich vollständig löst und beim Erkalten sich wieder ausscheidet. Auf Zusatz von Ammoniak entsteht in der Lösung von Neuem ein beträchtlicher Niederschlag; ein Theil des Gallenbestandtheils bleibt gelöst, lässt sich aber auf die bei der Hammelsgalle angegebene Weise ebenfalls theilweise an Bleioxyd binden. Die Bleiniederschläge wurden durch Kochen mit Barythydrat zersetzt; man erhielt eine der Cholalsäure in allen Eigenschaften gleiche Säure und aufserdem Taurin, dem eine Spur von Leimzucker beigemengt zu seyn schien. Der Hauptbestandtheil dieser Fischgalle ist demnach choleïnsaures Alkali; die Asche enthält neben Natron sehr viel Kali. Der Schwefelgehalt der bei 120^0 getrockneten Galle betrug 5,7 Proc. (Strecker). Die Mischung von Alkohol und Aether, aus der das choleïnsaure Natron sich abgeschieden hatte, hinterliefs beim Abdampfen wawelitartig gruppirte Krystalle, die sich sehr leicht in Aether lösten; auf Zusatz von Wasser schlug sich viel Fett und Cholsterin in kleinen Schuppen nieder. Die Menge des Fetts war im Verhältniss zur angewandten Gallenmenge sehr grofs. Diese Galle besitzt einen starken Fischgeruch, der sowohl den Bleiniederschlägen, als auch der Lösung anhaftet und erst nach längerem Kochen mit Baryt verschwindet. Auf gleiche Weise verhält sich die Galle der Steinbutte (*Pleuronectes maximus*). Auch sie lieferte beim Kochen mit Alkalien Cholalsäure und Taurin.

Die Zusammensetzung der Ochsengalle wurde zu verschiedenen Zeiten untersucht und annähernd gleiche Resultate erhalten:

	Kemp [1].		Theyer und Schlosser [1].			Verdeil [2])
C	58,5	59,9	58,0	58,5	59,5	59,8
H	8,3	8,9	8,0	8,5	8,5	8,9
N	3,7	4,2	3,6	—	—	4,2
O	22,6	25,8	—	—	—	16,2
S			—	—	—	3,8
NaO	6,5	6,5	6,1	—	—	7,0
	100,0	100,0				100,0

Die Bestimmungen des Schwefelgehalts der gereinigten Galle zeigen am besten das wechselnde Verhältniss zwischen schwefelfreier und schwefelhaltiger Substanz bei verschiedenen Thierclassen. Nach Bestimmungen von Bensch enthalten 100 Thle. bei 120^0 getrockneter Galle, von Schleim, Fett und Farbstoff befreit:

[1]) C = 75,84. — [2]) krystallisirte Galle C = 75.

Ochsengalle	3,4 — 3,8 Schwefel	Wolfsgalle	5,0 Schwefel
Kalbsgalle	4,9	Fuchsgalle	5,2
Hammelsgalle	5,7	Hühnergalle	5,0
Ziegengalle	5,2	Fischgalle	5,6
Hundegalle	6,2	Schweinegalle	0,3

Die Schweinegalle wurde von Gundelach und Strecker[1]) untersucht. Sie wird von verdünnten Säuren, selbst von Essigsäure, sogleich gefällt; der Niederschlag enthält neben Farbstoff und Schleim eine harzartige stickstoffhaltige Säure, Hyocholinsäure, die in Wasser und Aether beinahe unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist und mit den Alkalien leicht lösliche, mit den Erden und schweren Metalloxyden in Wasser schwer lösliche Salze bildet, die sich sämmtlich in Alkohol lösen. Sie lassen sich nicht krystallinisch darstellen; die Salze der Alkalien werden durch concentrirte Lösungen von Kali, kohlensaurem Kali, sowie durch beinahe sämmtliche Alkalisalze aus ihrer Lösung ähnlich den Seifen abgeschieden, namentlich charakteristisch ist die Fällung durch Salmiaklösung, wobei das Ammoniaksalz sich in mikroskopischen Krystallen abscheidet. Die Säure färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure und Zuckerlösung purpurroth. Ihre Formel ist: $C_{54}H_{43}NO_{10}$ und die ihrer Salze $C_{54}H_{43}NO_{10}.MO$. Auch diese Säure ist eine gepaarte Glycocollverbindung; durch Kochen mit Säuren oder Alkalien liefert sie eine stickstofffreie Säure und Glycocoll. Die Mutterlauge, aus der das Glycocoll sich abgesetzt hatte, gab nach dem Verbrennen mit Kali und Salpeter eine geringe Reaction auf Schwefelsäure und enthielt demnach, wie es scheint, etwas Taurin. Doch ist die Menge desselben im Vergleich zu der des Leimzuckers äufserst klein, so dass das Taurin selbst bei Anwendung grofser Portionen für sich nicht dargestellt werden konnte.

Während daher die Schlangengalle nur eine gepaarte Taurinverbindung zu enthalten scheint, enthält die Schweinegalle nur eine mit Glycocoll gepaarte Säure und diese beiden Gallen bilden demnach die Grenzpunkte, zwischen welche sich die grofse Menge der beiderlei Verbindungen enthaltenden Gallen reihen lässt. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt die Hyocholinsäure in Glycocoll und eine stickstofffreie Säure, die sich in Aether leicht löst und bei sehr langsamem, freiwilligem Verdunsten dieser Lösung sich in kleinen, warzenähnlichen Körnern krystallinisch ausscheidet. Die Schweinegalle ist daher unter allen bis jetzt untersuchten Gallen die einzige, die eine von der Cholalsäure verschiedene stickstofffreie Säure liefert.

Es bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten, die etwa bestehende Verschiedenheit der in den verschiedenen Gallen vorkommenden stickstofffreien Säure näher festzustellen. *Stkr.*

Gallenasparagin syn. mit Taurin.

Gallenconcremente s. Concretionen, Bd. II. S. 337.

Gallenfarbstoff. Die Gallen der verschiedenen Thierclassen zeigen eine abweichende Farbe. Die Ochsengalle ist meistens grünlich oder gelblich gefärbt, die Schweinegalle braungelb, die Galle der Vö-

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm, LXII.

gel intensiv grün. Durch Behandlung mit Thierkohle lässt sich die alkoholische Lösung der Galle vollständig entfärben. Berzelius unterscheidet in der Ochsengalle 2 Farbstoffe: Biliverdin wird aus der alkoholischen Lösung durch Barytwasser oder Chlorbarium gefällt. Sammelt man den Niederschlag, so lange er dunkelgrün ist, zersetzt ihn mit Salzsäure und zieht die Talgsäure mit Aether aus, so erhält man eine grüne Substanz, die sich in allen Beziehungen wie Blattgrün (Chlorophyll) verhält. Sie enthält Stickstoff. An der Luft wird sie nach und nach roth und ist hierauf in Aether löslich. Mit Salpetersäure erwärmt wird sie blau, violet und zuletzt roth (Gmelins Reaction auf Galle).

Bilifulvin bleibt beim Auflösen der eingetrockneten Galle in absolutem Alkohol gröſstentheils ungelöst zurück. Der Rückstand wird mit warmem Alkohol von 0,833 behandelt, aus welcher Lösung auf Zusatz von absolutem Alkohol der Farbstoff niederfällt. Backt beim Trocknen zusammen und wird glänzend brandgelb. Leicht in Wasser löslich, unlöslich in absolutem Alkohol oder Aether; hinterlässt beim Verbrennen kohlensaures Natron und kohlensauren Kalk. Er ist also ein saures Salz von Natron und Kalk. Seine wässerige Lösung setzt beim Vermischen mit Salpetersäure einen lockeren, blassgelben Niederschlag ab, der die Säure des Salzes darstellt (Bilifulvinsäure). Sie ist unlöslich in Wasser und in Alkohol.

Die Barytverbindung der Säure ist unlöslich in Alkohol, etwas löslich in Wasser. Der Niederschlag von Bilifulvin mit Bleizucker ist blassgelb und enthält neben Bleioxyd auch Natron.

Der Farbstoff der Schweinegalle wird durch Versetzen der Galle mit Essigsäure mit Schleim und Hyocholinsäure vermengt erhalten. Der Niederschlag ist rein citronengelb, löst sich in Alkohol mit goldgelber Farbe; beim Stehen an der Luft wird die Lösung nach und nach intensiv grün, endlich blutroth. Der rothe Farbstoff besitzt groſse Aehnlichkeit mit dem Blutfarbstoff und löst sich wie dieser in Aether. Schneller erfolgt diese Farbenveränderung durch Erwärmen mit wenig Salpetersäure. Es lässt sich hiernach wohl vermuthen, dass der Gallenfarbstoff und Blutfarbstoff in naher Beziehung stehen, so dass der eine durch Oxydation oder Reduction aus dem anderen entsteht. *Stkr.*

Gallenharz s. Choleïnsäure, Bd. II. S. 256 und Bd. III. S. 246.

Gallensäure syn. mit Choleïnsäure.

Gallenschleim (Gallenblasenschleim). Die Galle verdankt ihre fadenziehende Beschaffenheit dem Gallenschleim, der darin theils aufgequollen und durch Filtration durch ein Tuch entfernt werden kann, theils wirklich aufgelöst ist. Durch Zusatz von Alkohol oder Essigsäure wird er coagulirt, nicht beim Kochen. Der mittelst Essigsäure gefällte Schleim enthält Essigsäure in Verbindung, reagirt sauer. Kohlensaures Natron entzieht die Säure, ohne dass die Masse schleimig wird, kaustisches Kali macht ihn schleimig und löst ihn nach Zusatz von viel Kali auf. Die häufig grünliche Farbe des gefällten Schleimes lässt sich durch kohlensaures Ammoniak wegnehmen, wobei der Schleim in Flocken zurückbleibt. Der mit Alkohol gefällte Schleim löst sich nicht mehr in Wasser, sondern quillt nur darin auf. Seine Menge wechselt,

Berzelius fand in der Ochsengalle 0,231 Proc. Er verhält sich im Allgemeinen wie der gewöhnliche thierische Schleim, zeigt aber unter dem Mikroskop keine Schleimkörperchen. Er geht leicht in Fäulniss über, die sich dann auf die anderen Bestandtheile der Galle überträgt. Seine Zusammensetzung ist (nach Abzug von 10 Proc. Asche) nach Kemp (C = 75,84), sowie nach Gorup-Besanez (C = 75):

	Kemp.		Gorup-Besanez.
Kohlenstoff	52,54	52,46	51,68
Wasserstoff	7,95	7,64	7,06
Stickstoff	14,33	14,46	13,22
Sauerstoff / Schwefel	25,18	25,44	28,04
	100,00	100,00	100,00

Stkr.

Gallensteine s. Concretionen, Bd. II. S. 337.

Gallensteinfett s. Cholesterin, Bd. II. S. 259.

Gallenstoff s. Galle, Seite 246.

Gallensüfs, Gallenzucker s. Galle.

Gallerte s. Leim.

Gallertsäure s. Pectinsäure.

Gallerythronsäure, Blaugallussäurc, s. Gallussäure, Zersetzung derselben durch Kalk etc.

Gallhuminsäure, Metagallussäure, Melangallussäure, s. Gallussäure, Zersetzung derselben durch Erhitzen.

Gallizenstein, blauer, syn. mit Kupfervitriol.

Gallizenstein, weifser, syn. mit Zinkvitriol.

Gallone — *Wine gallon* — ein englisches Maafs für Flüssigkeiten, welches circa 9 Pfund Wasser fasst, und genau 4,543458 franz. Litre entspricht (s. Maafse). *H. K.*

Gallusgerbsäure s. Gerbsäure.

Gallussäure. (Galläpfelsäure, *Acidum gallicum*, *Acide gallique.*) Sie wurde 1785 von Scheele entdeckt und später von Pelouze, Liebig, Stenhouse u. A. mit gleichem Resultat analysirt. Formel der bei 120⁰ getrockneten Säure: $C_7H_3O_5$. Zeichen $\bar{G}$.

Zusammensetzung:

			In 100 Theilen.
7 Aeq.	Kohlenstoff	525,0	49,41
3 -	Wasserstoff	37,5	3,53
5 -	Sauerstoff	500,0	47,06
1 Aeq.	Gallussäure =	1062,5	100,00

Die krystallisirte Säure enthält 1 At. Krystallwasser = 10,59 Proc., ihre Formel ist $C_7H_3O_5 + HO$ und ihr Atomgewicht 1175.

Ueber die rationelle Zusammensetzung der Gallussäure herrschen verschiedene Ansichten; Pelouze [1]) analysirte ein bei 100° getrocknetes Bleisalz, welches nach der Formel $PbO \cdot C_7H_3O_5$ zusammengesetzt war und er nahm deshalb an, dass die bei 120° getrocknete Gallussäure kein chemisch gebundenes Wasser enthalte. Liebig [2]) stellte später ein Bleisalz dar, in welchem 2 At. Bleioxyd mit C_7HO_3 verbunden waren, er betrachtet sie deshalb als eine zweibasische Säure, ihre Zusammensetzung im wasserfreien Zustande = C_7HO_3 bei 120° getrocknet = $C_7HO_3 + 2\,HO$ und die krystallisirte Säure = $C_7HO_3 + 3\,HO$. Büchner d. J. [3]) analysirte einen grofsen Theil der gallussauren Salze, die meisten enthielten die Säure nach der Formel $C_7H_3O_5$, nur bei wenigen waren die Elemente von 2, 1 oder ½ Atom Wasser ausgetreten und aus allen konnte unveränderte Gallussäure wieder abgeschieden werden. Der Verlust von ½ Atom Wasser deutet darauf hin, dass die Formel der Gallussäure zu verdoppeln sey. Berzelius ist der Ansicht, dass die bei 120° getrocknete Säure noch 1 At. durch Basen vertretbares Wasser enthalte, nach ihm ist die Formel der wasserfreien Säure $C_7H_2O_4$, ihr Atomgewicht 950.

Die Gallussäure wird fertig gebildet im Pflanzenreiche angetroffen und kann künstlich aus der Gerbsäure hervorgebracht werden. In den Galläpfeln ist sie zu ungefähr 0,03 Proc. enthalten und es ist wahrscheinlich, dass diese geringe Menge aus der Galläpfel-Gerbsäure entstanden ist; sie wird aber auch in Pflanzen gefunden, deren Gerbsäure von der der Galläpfel durchaus verschieden ist, und oft in nicht unbedeutender Menge. Nachgewiesen wurde sie bis jetzt in den Mangokörnern, im Divi-Divi oder Liby-Diby (den Hülsen von *Caesalpinia Coriaria*), im Sumach (den jüngeren Zweigen von *Rhus Coriaria*), in den westindischen Anacardiumfrüchten, in den Fruchtkelchen von *Quercus Aegilops*, in den Blumen von *Arnica montana*, in den Wurzeln von *Helleborus niger*, *Veratrum album*, *Colchicum autumnale*, *Cephaëlis Ipecacuanha* und in der Rinde von *Strychnos nux vomica*.

Zur Abscheidung der Gallussäure, wenn sie zugleich mit Gerbsäure vorkommt, verfährt man, nach Stenhouse, am besten auf folgende Weise: die Pflanzentheile werden wiederholt mit Wasser ausgekocht und aus den vermischten und filtrirten Flüssigkeiten die Gerbsäure durch Leimlösung gefällt. Die abgegossene klare Lösung wird zum Extract verdampft, dieses mit heifsem Alkohol ausgezogen nnd der nach dem Verdunsten des Alkohols bleibende Rückstand mit Aether behandelt, welcher die Gallussäure aufnimmt und sie beim Verdunsten in Krystallen zurücklässt. Sie werden in siedendem Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht und durch Umkrystallisiren gereinigt.

In gröfserer Menge lässt sich die Gallussäure aus der Gerbsäure der Galläpfel erhalten, und es können dazu verschiedene Wege eingeschlagen werden.

Nach Scheele wird Galläpfelpulver mit etwa 3 Thln. Wasser ausgezogen und der Auszug der Einwirkung der Luft an einem mäfsig warmen Orte ausgesetzt Man entfernt von Zeit zu Zeit den sich

---

[1]) Annal. der Pharm. X. 155. [2]) Annal. der Pharm. XXVI. 126.

[3]) Annal. der Chem. u. Pharm. LIII. 175—220 und 349—356.

bildenden Schimmel und gieſst die Flüssigkeit, wenn sie etwa zur Hälfte verdunstet ist, von der ausgeschiedenen Gallussäure ab. Diese wird gesammelt und die Flüssigkeit wiederholt auf dieselbe Weise behandelt, worauf man die erhaltene unreine Gallussäure mit kaltem Wasser wäscht und durch Auflösen in siedendem Wasser, Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren reinigt. Braconnot hat dies Verfahren dahin abgeändert, dass Galläpfelpulver mit wenigem Wasser zu einem Brei angerührt und dieser etwa einen Monat lang bei einer Temperatur von 20—25° der Luft ausgesetzt wird, während man zugleich das Austrocknen durch erneuerten Zusatz von Wasser verhütet. Die geschimmelte Masse wird ausgepresst und der Rückstand mit kochendem Wasser ausgezogen, aus welchem beim Erkalten gefärbte Gallussäure krystallisirt. Durch Auflösen in 8 Thln. siedendem Wasser und Behandeln mit Thierkohle wird sie gereinigt. Die Ausbeute beträgt 20 Proc. und mehr von dem Gewichte der angewandten Galläpfel.

Diese Darstellungsweise erfordert viel Zeit, doch ist sie am wenigsten kostspielig und wird deshalb zur Fabrikation der Gallussäure noch immer beibehalten. In kürzerer Zeit lässt sie sich aus der Gerbsäure durch Einwirkung von Säuren oder kaustischen Alkalien erhalten. Liebig fand, dass wenn eine Gerbsäurelösung durch Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag in mäſsig verdünnte siedende Schwefelsäure (1 Thl. Säure und 2 Thle. Wasser) eingetragen wird, so lange er sich noch darin auflöst, und die Lösung einige Minuten gekocht wird, sich während des Erkaltens Gallussäure in stark gefärbten Krystallen ausscheidet. Sie werden durch mehrmaliges Umkrystallisiren von anhängender Schwefelsäure befreit, darauf in siedendem Wasser gelöst und die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, worauf das Bleisalz gewaschen, in siedendem Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Aus der siedend filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Krystalle von Gallussäure ab.

Nach Stenhouse findet die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure ebenso durch Chlorwasserstoffsäure wie durch Schwefelsäure Statt, die Ausbeute aber ist je nach der Concentration der Säuren durchaus verschieden. Die Schwefelsäure verdünnt man am zweckmäſsigsten mit 7—8 Thln. Wasser, digerirt damit etwa einen Tag lang unter bisweiligem Ersetzen des verdampften Wassers und concentrirt endlich die Flüssigkeit bei sehr gelinder Wärme, worauf sich ein der angewandten Gerbsäure fast gleiches Gewicht Gallussäure in schwach gelb gefärbten Krystallen absetzt, welche leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden können. Wird eine concentrirtere Säure angewandt, so wird die Ausbeute weit geringer, indem fast die Hälfte der angewandten Gerbsäure in eine dunkele huminartige Substanz verwandelt wird. Bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure findet derselbe Umstand Statt, bei hinreichender Verdünnung wird eine nur schwach gefärbte Säure erhalten, wogegen bei einer Verdünnung mit 3 Thln. Wasser etwa die Hälfte in die huminartige Substanz verwandelt wird.

Wetherill empfiehlt 1 Thl. Gerbsäure mit 10 Thln. verdünnter Schwefelsäure (aus 1 Thl. Schwefelsäure von 1,84 specif. Gew. und 4 Thln. Wasser bereitet) eine Zeit lang zu kochen. Die beim Erkalten sich ausscheidende Gallussäure beträgt über 87 Proc. vom Gewicht der angewandten Gerbsäure.

Liebig fand ferner, dass die Gerbsäure auch unter dem Einfluss von starker siedender Kalilauge in Gallussäure verwandelt wird, und Link mittelte die Verhältnisse aus, unter welchen diese Umwandlung am leichtesten vor sich geht. Man trägt in siedende Kalilauge, welche $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes trockenes Aetzkali enthält, 1 Thl. Gerbsäure in kleinen Portionen und vermischt die dunkel gefärbte Flüssigkeit, nachdem sie einigermafsen erkaltet ist, mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction. Sie erstarrt zu einer breiartigen Masse, welche ausgepresst, in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt und zur Zersetzung des anhängenden sauren gallussauren Kali's unter Zusatz von etwas Salzsäure einige Male umkrystallisirt wird. Sie ist dann vollkommen rein und die Ausbeute beträgt 56—60 Proc. der angewandten Gerbsäure. Ein gleiches Resultat erhielt Link bei Anwendung eines zur Extractdicke eingedampften wässerigen Auszuges der Galläpfel, nur wurden die Krystalle nicht vollständig durch Thierkohle entfärbt; dies gelingt aber, nach Büchner, wenn sie mit Weingeist behandelt werden, welcher eine braune Masse zurücklässt und nach dem Verdunsten die Gallussäure in fast farblosen Krystallen liefert. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser werden sie vollkommen farblos erhalten.

Die Gallussäure ist löslich in 100 Thln. kaltem und 3 Thln. siedendem Wasser und schiefst aus dieser Lösung ziemlich langsam wieder an. Sie bildet dann zarte nadelförmige, gestreifte, seidenglänzende Krystalle, welche dem 1- und 1axigen Systeme angehören und deren Grundform ein verticales rhombisches Prisma ist, dessen scharfe oder stumpfe Seitenkanten durch verticale Flächen, welche der Hauptaxe und einer Nebenaxe parallel gehen, abgestumpft sind, und bei denen statt der geraden Endfläche, welcher die Blätterdurchgänge parallel gehen, bisweilen eine zweiflächige Zuspitzung vorkommt. Bei ihrer langsamen Bildung in einer schimmelnden Galläpfelinfusion krystallisirt sie oft in dicken zusammenhängenden Säulen. Die kalt gesättigte wässerige Lösung röthet Lackmuspapier. Von Weingeist wird sie leicht aufgenommen, viel weniger von Aether. Sie ist geruchlos und hat einen schwach säuerlich zusammenziehenden Geschmack. Im völlig reinen Zustande fällt sie weder Leimlösung, noch die organischen Basen, wird ihr aber etwas Gummi beigemischt, so wird der Leim gefällt. Die wässerige Lösung verändert sich in verschlossenen Gefäfsen nicht und kann auch, nach Wackenroder, einige Zeit mit der Luft in Berührung bleiben, ohne zersetzt zu werden, erst später färbt sie sich weingelb bis bräunlichgelb und schimmelt. Die weingeistige Lösung scheint sich in Berührung mit der Luft wenig oder gar nicht zu verändern. Bei Gegenwart von Basen, namentlich von Ammoniak, wird sie bald schwarzbraun und setzt dann eine huminartige Substanz ab. Durch Bleioxyd, Thonerde, Talkerde etc. wird sie vollständig aus ihren Lösungen gefällt.

Die Gallussäure findet Anwendung in der Photographie (Talbotypie) bei der Anfertigung negativer Bilder, und in der Chemie als Reagens zur Entdeckung von Eisen, Alkalien und alkalischen Erden bei Wasseranalysen, indem ein alkalihaltiges Wasser, welchem man eine sehr geringe Menge dieser Säure beimischt, sehr bald eine grüne Farbe annimmt.

Verwandlungen der Gallussäure. 1. Durch Schwefelsäure. Vermischt man 1 Thl. Gallussäure mit 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure, so entsteht eine anfangs ziemlich flüssige, bald aber breiig werdende Masse, welche beim gelinden Erhitzen ihre Consistenz wieder verliert, indem sie eine gelbliche, zuletzt carminrothe Farbe annimmt. Ist die Temperatur auf 140° gestiegen, so wird die Flüssigkeit klebend und es entwickelt sich etwas schweflige Säure. Man lässt sie dann erkalten und bringt sie tropfenweise in kaltes Wasser, wodurch ein reichlicher rothbrauner, theils flockiger, theils körnig-krystallinischer Niederschlag entsteht. Die beiden Niederschläge werden durch Schlämmen von einander getrennt und der körnige auf einem Filter gesammelt und gut ausgewaschen. Er beträgt immer über 50, oft bis 70 Proc. der angewandten Gallussäure, und besteht aus einer neugebildeten eigenthümlichen Säure, welche den Namen:

Rothgallussäure (*Acidum rufigallicum*, Paraellagsäure) erhalten hat. Sie wurde von Robiquet[1]) entdeckt und analysirt. Formel der bei 120° getrockneten Säure $C_7H_2O_4$.:

Zusammensetzung:

			In 100 Theilen.
7 Aeq.	Kohlenstoff	525	55,26
2 -	Wasserstoff	25	2,63
4 -	Sauerstoff	400	42,11
1 Aeq.	Rothgallussäure =	950	100,00.

Die krystallisirte Säure enthält aufserdem 1 At. Wasser = 10,59 Proc., ihre Formel ist $C_7H_2O_4 + aq.$ und ihr Atomgewicht 1062,5. Ob sie noch ein durch Basen vertretbares Wasseratom enthält, wurde nicht ausgemittelt. Die krystallisirte Säure hat dieselbe Zusammensetzung wie die bei 120° getrocknete Gallussäure, und sie ist aus der krystallisirten entstanden, indem dieser durch die Schwefelsäure die Elemente von 1 At. Wasser entzogen sind. Da man früher dieselbe Formel für die Ellagsäure annahm, so nannte sie Robiquet Paraellagsäure, doch kann dieser Namen, nachdem Wöhler und Merklein eine andere Formel für die Ellagsäure aufser Zweifel gesetzt haben, nicht beibehalten werden.

Die Rothgallussäure bildet krystallinische Körner von kermesbrauner Farbe, welche beim Erhitzen bis 120° ihr Krystallwasser verlieren und dadurch matt werden. Beim stärkeren Erhitzen an der Luft wird sie gröfstentheils unter Verkohlung zerstört, ein Theil aber entgeht der Zersetzung und bedeckt die Kohle mit zarten prismatischen Krystallen von schön zinnoberrother Farbe. Sie ist fast unlöslich in Wasser, indem 1 Thl. gegen 3500 Thle. bedarf. Sie löst sich in Kali und dies verliert dabei seinen alkalischen Geschmack. Durch Einwirkung von Kohlensäure aus der Luft scheidet sich kein schwerlösliches Salz ab, erst nach längerer Zeit bilden sich gefärbte Krystalle, welche sich leicht in Wasser lösen und das Kalisalz, vielleicht aber auch ein Zersetzungsproduct der Rothgallussäure sind.

Robiquet fand, als er Stücke von Zeug, welche mit Eisen- oder Alaunlösungen gebeizt waren, mit der Säure kochte, dass diese diesel-

[1]) Annal. der Pharm. XIX. 204.

ben Farbennüançen wie bei der Behandlung mit Krapp erhielten, doch waren sie weniger lebhaft.

2. Durch Salpetersäure. In concentrirter Salpetersäure löst sich die Gallussäure mit schwach brauner Farbe, es tritt darauf Zersetzung ein und das Endproduct ist Oxalsäure.

3. Durch Chlor. Eine wässerige Gallussäurelösung wird auf Zusatz von Chlorwasser anfangs gelb, dann braungelb und zuletzt, unter gänzlicher Zerstörung der Säure, farblos. Die Producte, welche dabei entstehen, sind nicht untersucht worden.

4. Durch Kali. Wird eine Lösung von gallussaurem Kali mit überschüssiger starker Kalilauge längere Zeit bei Zutritt der Luft im Sieden erhalten und das verdampfende Wasser bisweilen durch neues ersetzt, so färbt sich die Lösung schwarzbraun und die Gallussäure wird gänzlich zerstört, so dass beim Uebersättigen mit Essigsäure kein Niederschlag mehr entsteht, durch Salzsäure wird dagegen ein bräunlichschwarzer huminartiger Körper ausgefällt, welcher von Büchner d. J.[1]) Tannomelansäure, von Berzelius Gerbhuminsäure genannt wird.

Durch Uebersättigen der obigen alkalischen Lösung mit Essigsäure, Verdampfen zur Trockne und Ausziehen des beigemengten essigsauren Kali's durch Alkohol stellte Büchner die Kaliverbindung dar. Sie war leicht löslich in Wasser und durch Vermischen dieser Lösung mit etwas freier Essigsäure und Fällen mit überschüssigem essigsauren Bleioxyd entstand ein schwarzbrauner Niederschlag, die Bleiverbindung, deren Zusammensetzung der Formel $2\,PbO\,.\,C_{14}H_4O_7$ entsprach. Büchner betrachtet deshalb die wasserhaltige Säure als $2\,HO\,.\,C_{14}H_4O_7$.

Da die Gerbsäure durch Kochen mit Kali zuerst in Gallussäure verwandelt wird, so kann zur Darstellung von Tannomelansäure auch Gerbsäure angewandt werden. Ob der braune huminartige Körper, welcher sich bildet, wenn eine ammoniakalische Gallussäurelösung der Luft ausgesetzt wird, ebenfalls Tannomelansäure ist, wurde nicht untersucht.

5. Durch Kalk, Baryt und Strontian. Wird Gallussäure mit einer überschüssigen Lösung von zweifach kohlensaurem Kalk vermischt und der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit bald bläulich, zuletzt tief indigblau und nach einiger Zeit entsteht ein geringer blaugrüner Niederschlag. Erhitzt man aber die Lösung sogleich zum Kochen, so fällt kohlensaurer Kalk nieder und die Flüssigkeit bleibt anfangs ungefärbt, aber schon während des Erkaltens wird sie blau, und wenn die Färbung nach einiger Zeit den höchsten Grad erreicht hat, so entsteht auf Zusatz von Alkohol oder Alkokol und Aether ein starker, flockiger, schwarzblauer Niederschlag. Wird die blaue Lösung mit Säuren vermischt, so wird sie schön roth und durch Zusatz von Kalk kann die frühere Farbe wieder hergestellt werden. Diese Zersetzung der Gallussäure wurde von Wackenroder[2]) beobachtet und er nannte die neugebildete Säure:

Gallerythronsäure, wegen der rothen Farbe, welche sie im freien Zustande dem Wasser mittheilt. Berzelius schlägt dafür den Namen Blaugallussäure (*Acidum cyanogallicum*) vor, hergeleitet von der

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LIII. 372.
[2]) Archiv der Pharm. XXVIII. 39.

blauen Farbe ihrer Verbindungen mit Basen. Dieselbe Säure scheint gebildet zu werden, wenn die Niederschläge, welche in einer Auflösung von Chlorcalcium, Chlorbarium oder Chlorstrontium und Gallussäure durch überschüssiges kaustisches Ammoniak entstehen, mit der Luft in Berührung bleiben, doch wurden sie bis jetzt nicht näher untersucht.

6. Durch Chlorcalcium. Wird Gallussäure mit einer Lösung von 2 Thln. Chlorcalcium in 5 Thln. Wasser erhitzt, so findet, nach Robiquet[1]), eine fortwährende Kohlensäureentwickelung Statt, und ist die Lösung so concentrirt, dass ihr Siedepunkt 120—122° erreicht, so bildet sich ein gelblicher Niederschlag von kleinen unregelmäfsig gebildeten, mikroskopischen Krystallen. Sie röthen feuchtes Lackmuspapier, und bleiben sie einige Zeit mit feuchtem Papier in Berührung, so hinterlassen sie einen, mit der Zeit schön schwarz werdenden Fleck. Brenzgallussäure war nicht gebildet. Sie hatten einen, dem Chlorcalcium ähnlichen Geschmack und die bei 25—30° getrocknete Verbindung verlor selbst bei 110—120° nichts am Gewicht.

7. Durch Erhitzen. Wird trockene Gallussäure in einem Oelbade auf 210—215° erhitzt, so zerfällt sie, nach Pelouze, gerade auf in Kohlensäure und Brenzgallussäure (s. d. im Supplem.); lässt man aber die Erhitzung schnell auf 240—250° steigen, so findet eine weitere Zersetzung Statt; es entseht auch in diesem Falle Kohlensäure, aber nicht die geringste Spur von Brenzgallussäure, indem diese in Wasser und Gallhuminsäure zerlegt wird. Wird dagegen die Gallussäure mehrere Stunden lang auf 230° erhitzt, so entsteht keine Gallhuminsäure, die Gallussäure ist dann, nach Robiquet, in eine schwärzliche glänzende Masse verwandelt, welche sich mit röthlichbrauner Farbe in einer sehr geringen Menge Wasser auflöst und den Leim, aber nicht die organischen Basen aus ihren Lösungen fällt.

Die Gallhuminsäure wurde von Pelouze[2]) entdeckt und analysirt. Sie entsteht sowohl aus der Gallussäure wie aus der Gerbsäure beim Erhitzen auf 250°, oder wenn Pyrogallussäure einige Grade über ihren Verflüchtigungspunkt erhitzt wird; sie bleibt dann in der Retorte als amorphe, geruch- und geschmacklose Masse von glänzend schwarzer Farbe zurück. Pelouze nannte sie *Acide metagallique* und Berzelius veränderte diesen Namen in Melangallussäure und später in Gallhuminsäure, um dadurch gleichzeitig ihre Eigenschaften, durch welche sie den huminartigen Säuren nahe steht, und ihre Abstammung anzudeuten. Formel der wasserfreien Säure in den Salzen: $C_{12}H_3O_3$.

Zusammensetzung:

			In 100 Theilen.
12 Aeq.	Kohlenstoff . .	900,0 . .	72,73
3 »	Wasserstoff . .	37,5 . .	3,03
3 »	Sauerstoff . .	300,0 . .	24,24
1 Aeq.	Gallhuminsäure =	1237,5 . .	100;00

Die wasserhaltige Säure enthält 1 At. Wasser = 8,33 Proc., ihre Formel ist $HO . C_{12}H_3O_3$ und ihr Atomgewicht: 1350. Man kann sie

[1]) Annal. der Pharm. XIX. 209.
[2]) Annal. der Pharm. X. 167.

aus 2 At. Brenzgallussäure durch Verlust von 2 At. Wasser entstanden betrachten, 2 ($C_6H_3O_3$) — 2 HO = HO . $C_{12}H_3O_3$.

Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, von Alkalien wird sie dagegen mit Leichtigkeit aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Säuren in schwarzen gelatinösen Flocken gefällt. Sie neutralisirt die Basen vollständig; die Kaliverbindung, durch Kochen der gallertförmigen Säure mit Kalilösung bereitet, bläut nicht das geröthete Lackmuspapier. Aus kohlensauren Alkalien treibt sie die Kohlensäure aus, aber nicht aus kohlensaurem Baryt. Die Niederschläge, welche in den Salzen der Erden und Metalloxyde entstehen, sind sämmtlich schwarz. Beim Erhitzen über 260° wird sie verkohlt. *Str.*

Gallussaure Salze. Die Gallussäure ist eine schwache Säure, sie verbindet sich aber mit den meisten Basen, oft in vielfachen Verhältnissen, zu eigenthümlichen Salzen, welche vorzüglich von Büchner d. J. untersucht wurden. Ihre Constitution ist in vielen Fällen von der Art ihrer Bereitung abhängig; in den meisten Salzen hat der elektronegative Bestandtheil die Zusammensetzung $C_7H_3O_5$, nur einige Salze von schweren Metalloxyden und das bei 100° getrocknete Natronsalz machen hiervon eine Ausnahme, indem die Elemente von 1 und selbst 2 At. Wasser austreten und in den Bleioxyd-, Zinkoxyd- und Zinnoxydulverbindungen durch eine gleiche Zahl von Atomen dieser Metalloxyde ersetzt werden können. Die neutralen und sauren Salze lassen sich im trockenen Zustande ohne Veränderung aufbewahren und auch die Lösungen färben sich nicht an der Luft, wenn etwas freie Gallussäure zugegen ist; bei Ueberschuss einer Basis aber, vorzüglich bei freiem Alkali, findet in der Lösung eine rasche Zersetzung Statt, es wird Sauerstoff aus der Luft absorbirt, und lässt man die Verwandlung bis zu Ende gehen, so fällt beim Uebersättigen des Alkali's durch eine Säure ein huminartiger Körper (Tannomelansäure?) nieder. Aus Gold- und Silbersalzen scheidet die Gallussäure die Metalle regulinisch ab, mit Chromoxyd konnte keine Verbindung hervorgebracht werden.

Gallussaures Ammoniumoxyd, $NH_4O.C_7H_3O_5 + HO.C_7H_3O_5$, entsteht, wenn in eine concentrirte Lösung von Gallussäure in absolutem Alkohol trockenes Ammoniakgas bis zum Vorwalten des letzteren geleitet wird, wobei es sich als leichtes weifses, krystallinisches Pulver abscheidet. Es wird mit absolutem Alkohol gewaschen, in möglichst wenigem siedenden Wasser gelöst und die sauer reagirende Lösung erkalten gelassen, worauf es in zarten, schwach bräunlich gefärbten, zusammenhängenden Nadeln anschiefst, welche dem hexagonalen Systeme anzugehören scheinen.

Nach Robiquet erhält man eine andere Ammoniakverbindung, wenn Gallussäure, welche bei 120° getrocknet ist, bis zu einem gewissen Grade mit trockenem Ammoniakgas gesättigt wird. Das Salz verändert sich nicht merklich an der Luft, löst sich in Wasser und schiefst aus der Lösung in schwach graugelblich gefärbten Krystallen an. Ihre Zusammensetzung ist $C_{14}H_8NO_9$, sie enthalten mithin 3 At. Wasser weniger als die vorhergehende Verbindung. Bei der Annahme, dass 1 At. Gallussäure nicht $C_7H_3O_5$, sondern $C_{14}H_6O_{10}$ sey, wofür mehrere Gründe sprechen, würde die analysirte Verbindung als das Amid der Gallussäure = $NH_2 + C_{14}H_6O_9$ zu betrachten seyn, auf gleiche Weise entstanden, wie das Lactamid aus dem lactaminsauren Ammoniumoxyd.

Die mit Ammoniak behandelte Gallussäure wäre also vor dem Auflösen in Wasser gallaminsaures Ammoniumoxyd, was aber noch nicht durch eine Analyse nachgewiesen wurde.

Gallussaures Antimonoxyd. Durch Vermischen einer Brechweinsteinlösung mit einer Lösung von Gallussäure entsteht ein weifser, undeutlich krystallinischer Niederschlag, welcher sich weder an der Luft, noch bei 100⁰ C. verändert. Büchner fand ihn zusammengesetzt aus $SbO_3 \,.\, 2(C_7H_3O_5) + SbO_3 \,.\, 3\,(C_7H_2O_4) = 5\,(C_7H_3O_5) + 2\ SbO_3 - 3\ HO$.

Gallussaure Baryterde, $BaO\,.\,C_7H_3O_5 + HO\,.\,C_7H_3O_5 + aq.$, wird erhalten durch Eintragen von frisch gefälltem kohlensauren Baryt in eine siedende concentrirte Lösung von Gallussäure, so lange noch ein schwaches Aufbrausen bemerkt wird. Es wird dann mehr Wasser hinzugefügt, zum Sieden erhitzt und die Lösung heifs filtrirt, worauf sie beim raschen Eindampfen die gallussaure Baryterde in kleinen feinen Nadeln, welche sich bald an der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer Salzkruste vereinigen, absetzt. Sie sind schwach bräunlich gefärbt, verlieren bei 100⁰ nichts am Gewicht und erfordern zur Wiederauflösung eine weit gröfsere Menge Wasser, als vor ihrer Ausscheidung zur Lösung nöthig war. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung an der Luft oder über Schwefelsäure efflorescirt das Salz, ohne dass ausgebildete Krystalle abgeschieden werden.

Wird eine Lösung von Gallussäure allmälig mit Barytwasser vermischt, so dass erstere im Ueberschuss bleibt, oder wird zu einer Lösung von Chlorbarium und Gallussäure überschüssiges Ammoniak gesetzt, so entsteht ein weifser Niederschlag, welcher an der Luft oder beim Auswaschen schnell dunkelblau wird und sich vollständig zersetzt. Nach Pelouze löst sich der weifse Niederschlag vollständig in einem Uebermafs der Säure und aus dieser Lösung schiefst eine Verbindung in seidenglänzenden prismatischen Krystallen von bald grüner, bald dunkelrother Farbe an, welche sich im reinen Zustande an der Luft nicht weiter verändern. Ebenso verhalten sich die Niederschläge, welche mit Strontian- und Kalksalzen erhalten werden.

Gallussaures Bleioxyd. Vermischt man eine wässerige Lösung von Gallussäure mit essigsaurem Bleioxyd, jedoch mit der Vorsicht, dass erstere vorwaltend bleibt, so entsteht ein Niederschlag, welcher, nach Pelouze, die Zusammensetzung $PbO\,.\,C_7H_3O_5$ hat. Trennt man diesen Niederschlag nicht sogleich von der Flüssigkeit, so verwandelt er sich nach einiger Zeit in ein weifses oder schwach graulich gefärbtes krystallinisches Pulver, welches sich unter der Lupe aus glänzenden, durchsichtigen Krystallen bestehend zeigt. Zusammensetzung $= 2\,(PbO\,.\,C_7H_2O_4) + aq.$ Bei 100⁰ verliert es 1 At. Wasser und seine Zusammensetzung entspricht dann der Formel $PbO\,.\,C_7H_2O_4$. Wird reine Gallussäure mit überschüssigem essigsauren Bleioxyd gefällt, so erhält man einen flockigen weifsen Niederschlag, welcher beim Kochen gelb und krystallinisch wird. Er besteht aus: $2\,PbO\,.\,C_7HO_3$; die bei 100⁰ getrocknete Gallussäure hat demnach 2 At. Wasser verloren und dafür 2 At. Bleioxyd aufgenommen. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn gallussaures Kali zu einer überschüssigen siedenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd gesetzt wird, es bildet in diesem Falle ein gelbes, kaum krystallinisches Pulver.

Gallussaures Eisenoxyd-Oxydul wird beim Vermischen eines neutralen oder basischen Eisenoxyd-Oxydulsalzes mit gallussaurem Alkali als schwarzer Niederschlag erhalten. Es entsteht ferner beim Vermischen eines Eisenoxydsalzes mit Gallussäure, indem ein Theil des Oxyds auf Kosten der Gallussäure zu Oxydul reducirt wird. Ist Gallussäure in hinreichender Menge vorhanden, so geht diese Reduction bei Abschluss der Luft noch weiter, der Niederschlag löst sich nach und nach in der Flüssigkeit und die Farbe verschwindet, wenn alles Eisenoxydsalz in gallussaures Eisenoxydul verwandelt ist. Diese vollständige Reduction erfolgt sogleich, nach Pelouze unter Kohlensäureentwickelung, wenn die Flüssigkeit gekocht wird. Bleibt aber die farblose Lösung von gallussaurem Eisenoxydul einige Zeit mit der Luft in Berührung, so wird sie nach einander röthlich, violett, dunkelblau und zuletzt entsteht ein schwarzer Niederschlag von Eisenoxyd-Oxydulsalz.

Gallussaures Kali, KO . 3 ($C_7H_3O_5$), wird erhalten, wenn eine alkoholische Lösung von Gallussäure mit einer Lösung von Aetzkali tropfenweise vermischt wird, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit grüne, beim Umrühren nicht wieder verschwindende Streifen zu bilden anfangen. Das in zarten weifsen Flocken abgeschiedene Salz wird auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol gewaschen, bis alle freie Gallussäure entfernt ist. Nach dem Trocknen in gelinder Wärme bildet es ein vollkommen weifses krystallinisches Pulver, welches sich bei längerem Liegen an offener Luft mit einem grünen Anflug überzieht, es verliert bei 100^0 nichts am Gewicht und löst sich sehr leicht in Wasser zu einer schwach bräunlichen, stark sauer reagirenden Flüssigkeit, aus welcher sich bei hinreichender Concentration, oder auf Zusatz von absolutem Alkohohl das Salz in zarten bräunlichen Nadeln wieder absetzt. Wird bei der Darstellung dieses Salzes ein Ueberschuss von Kali nicht auf's Sorgfältigste vermieden, so tritt augenblicklich Zersetzung ein, Flüssigkeit und Niederschlag färben sich grün, und letzterer nimmt nach einiger Zeit eine harzähnliche, schmierige Beschaffenheit an.

Gallussaure Kalkerde, $CaO . C_7H_3O_5 + HO . C_7H_3O_5 +$ aq., wird auf dieselbe Weise erhalten wie das Barytsalz und ist diesem in jeder Beziehung ähnlich,

Gallussaures Kobaltoxyd, $CoO . C_7H_3O_5 + 2$ aq., entsteht beim Kochen einer Lösung von essigsaurem Kobaltoxyd mit überschüssiger Gallussäure und scheidet sich beim Eindampfen der Flüssigkeit als carmoisinrothes Pulver, in Form eines dünnen Breies ab. Nach dem vollkommenen Auswaschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure hat der Niederschlag die obige Zusammensetzung, versucht man ihn aber bei 100^0 zu trocknen, so wird bei fortwährender Gewichtsabnahme seine Farbe immer dunkeler und auch bei höherer Temperatur konnte kein constantes Gewicht erhalten werden. Durch Eintragen von Kobaltoxydhydrat in eine siedende Lösung von Gallussäure werden, ähnlich wie bei den Magnesiasalzen, verschiedene basische Verbindungen erhalten; wird nur so viel Kobaltoxydhydrat eingetragen, dass die Flüssigkeit noch deutlich sauer reagirt, so entsteht ein im trockenen Zustande dunkelbraunrother Niederschlag, welcher sich an der Luft nicht verändert und, nach Büchner, aus 5 CoO . 3 ($C_7H O_5$) + aq besteht.

Gallussaures Kupferoxydul. Wird zu einer Lösung von Gallussäure eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd gesetzt, so fällt ein rothbraunes Kupferoxydulsalz nieder, entstanden durch Reduction des Oxyds auf Kosten der Säure. Wird umgekehrt Gallussäure in eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd getropft, so hat der Niederschlag eine graubraune Farbe Die Niederschläge werden von Ammoniak mit braungelber Farbe gelöst und, nach Wackenroder, nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Gallussaure Magnesia. Eine neutrale Verbindung, $MgO . C_7 H_3O_5 + aq.$, wird auf gleiche Weise wie das neutrale gallussaure Kobaltoxyd mit essigsaurer Magnesia und Gallussäure erhalten, und bildet ein weifses feines Pulver. Basische Verbindungen entstehen beim Eintragen von reiner oder kohlensaurer Magnesia in eine siedende Lösung von Gallussäure und die letztere kann durch einen Ueberschuss von Magnesia fast vollständig aus der Flüssigkeit entfernt werden, so dass durch Eisenchlorid kaum noch Spuren derselben nachzuweisen sind. Die entstandene Verbindung ist aber nicht ganz unlöslich in Gallussäure, und je nachdem man ihrem Sättigungspunkte mehr oder weniger nahe kommt, werden auch mehr oder weniger basische Verbindungen erhalten. In der abfiltrirten sauren Flüssigkeit ist dann ein neutrales Salz gelöst, welches beim Abdampfen bis fast zur Trockne und Ausziehen der freien Säure durch Alkohol als zartes weifses Pulver zurückbleibt und sich von der früheren neutralen Verbindung durch 1 At. Wasser, welches es mehr enthält, unterscheidet.

Gallussaures Manganoxydul Werden concentrirte Lösungen von essigsaurem Manganoxydul und Gallussäure vermischt und gelinde erwärmt, so entsteht ein körnig-krystallinischer Niederschlag, welcher schon beim Auswaschen mit Wasser und noch mehr während des Trocknens bei 100⁰ sich bräunt. Seine Zusammensetzung ist, nach Büchner, $6 (MnO . C_7H_3O_5) + MnO . HO + 3 aq.$

Gallussaures Natron, $NaO . C_7H_2O_4 + HO . C_7H_3O_5 + 5 aq.$, wird auf dieselbe Weise wie das Kalisalz bereitet und ist ein weifses körnig-krystallinisches Pulver, welches sich mit grofser Leichtigkeit in Wasser zu einer schwach braungefärbten Flüssigkeit auflöst, aus der bei hinreichender Concentration auf Zusatz von Alkohol das Salz in kleinen Nadeln oder Blättchen anschiefst. Ist die Lösung des gallussauren Natrons in der Wärme bereitet, so schiefsen diese Krystalle schon beim Erkalten an. Sie haben eine goldgelbe Farbe und stellen zerrieben ein vollkommen weifses, an der Luft unveränderliches Pulver dar, welches bei 100⁰ 21,79 Proc. = 6 At. Wasser verliert.

Gallussaures Nickeloxyd. Durch Vermischen und Kochen einer Lösung von essigsaurem Nickeloxyd mit überschüssiger Gallussäure erhielt Büchner ein hellgrünes Pulver, wahrscheinlich die neutrale Verbindung, die aber nicht analysirt wurde. Beim Eintragen von kohlensaurem Nickeloxyd oder Nickeloxydhydrat in eine Lösung von Gallussäure werden, wie bei der Magnesia, verschiedene basische Verbindungen erhalten, von denen eine analysirt wurde und die Zusammensetzung $3 (NiO . C_7H_3 O_5 + NiO . HO + 3 aq.$ hatte. Ein Ueberschuss von Nickeloxyd entzieht der Lösung die Gallussäure vollständig.

Gallussaures Quecksilberoxyd und Oxydul. In einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht durch Gallussäure

ein rothgelber flockiger Niederschlag; eine Quecksilberchloridlösung wird nicht durch freie Gallussäure, aber wohl durch gallussaures Alkali gefällt. Die Niederschläge bestehen theilweise aus Oxydulsalz. — In salpetersaurem Quecksilberoxydul entsteht durch Gallussäure ein gelbweifser Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuss des Quecksilbersalzes farblos auflöst, und aus der Lösung setzt sich nach einiger Zeit metallisches Quecksilber ab. Durch gallussaures Alkali entsteht ein rothgelber Niederschlag, welcher bald grau wird und dann aus fein zertheiltem metallischen Quecksilber besteht.

Gallussaure Strontianerde, $SrO . C_7H_3O_5 + HO . C_7H_3O_5 + 2$ aq., wird auf dieselbe Weise wie die gallussaure Baryterde erhalten und ist dieser sehr ähnlich. Bei 100° verliert sie nichts am Gewicht.

Gallussaure Thonerde. Eine Verbindung $= 4\ Al_2O_3 . 5\ (C_7H_3O_5) + 8$ aq., erhielt Büchner, indem er eine Lösung von essigsaurer Thonerde, welche freie Essigsäure enthielt, mit einer heifs gesättigten wässerigen Gallussäurelösung vermischte und einige Zeit auf 45—50° erhitzte. Der sich abscheidende breiartige Niederschlag stellt nach dem Trocknen ein weifses voluminöses Pulver dar, welches über Schwefelsäure getrocknet von constantem Gewicht erhalten werden konnte, bei 100° und selbst bei 200° aber verliert das Salz fortwährend Antheile seines Wassergehaltes, welche keinem bestimmten Atomverhältnisse entsprechen.

Gallussaures Zinkoxyd kann durch Fällen eines neutralen Zinksalzes durch gallussaures Alkali oder durch Vermischen einer Lösung von essigsaurem Zinkoxyd mit freier Gallussäure erhalten werden. Wird zu essigsaurem Zinkoxyd nur so viel Gallussäure gesetzt, dass ein fernerer Zusatz noch eine Fällung verursacht, so wird der entstandene weifse voluminöse Niederschlag, wenn er einige Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt, etwas krystallinisch: bei 100° getrocknet hat er eine schwach graue Farbe und seine Zusammensetzung ist dann $2\ ZnO . C_7H_2O_4$.

Gallussaures Zinnoxydul wird erhalten, wenn eine, mit Ammoniak möglichst neutralisirte Zinnchlorürlösung mit weniger Gallussäure vermischt wird, als zur vollständigen Zersetzung des Zinnchlorürs erforderlich ist. Der entstandene zart krystallinische Niederschlag stellt nach dem Trocknen ein leichtes weifses Pulver dar, dessen Zusammensetzung durch die Formel $2\ SnO . C_7H_2O_4$ ausgedrückt wird. *Str.*

Gallustinctur s. Tincturen.

Galmei heifst sowohl das natürlich vorkommende kohlensaure als kieselsaure Zinkoxyd. Die Römer nannten diese Erze Cadmia, wovon einige Etymologen den Namen Galmei herleiten; nach anderen stammt derselbe von *lapis calaminaris* (ein unglückbringender Stein, in Bezug auf die vorstellungsweise Verdrängung werthvoller Erze durch die Zinkerze, welche die Römer nicht zu benutzen verstanden). In Italien nennt man den Galmei *gallia mina* (gelbes Erz), was mit der deutschen Benennung jedenfalls die meiste Aehnlichkeit besitzt. Die gebräuchlichsten wissenschaftlichen Namen für diese häufig zusammenvorkommenden Zinkerze sind Zinkspath (s. d.) und Kieselzinkerz (s. d.). *Th. S.*

Galvanische Kette s. Galvanismus.

Galvanismus. Mit diesem Namen bezeichnete man anfangs eine eigenthühmliche Art Elektricität, welche Galvani (zu vergl. Elektricität, Bd. II. S. 849) im thierischen Organismus entdeckt zu haben glaubte. Später, nachdem sich die Hypothese der galvanischen oder Nerven-Elektricität als unrichtig erwiesen hatte, wurde der Name Galvanismus auf den Bewegungszustand der Elektricität in der geschlossenen elektrischen oder galvanischen Kette übertragen. Uebrigens weiſs man. längst, dass dieser Zustand zu dem der gespannten Elektricität in der Volta'schen oder offenen elektrischen Kette (Elektricität, II. S. 839) in derselben Beziehung steht, wie der des Entladungsstromes zum Spannungs-Zustande einer geladenen Leidener Flasche. Der Name Galvanismus oder galvanischer Strom, nach seiner gegenwärtigen Bedeutung, drückt demnach nur einen besonderen Fall aus, des Uebergangs beider Elektricitäten zu einander und der dadurch bewirkten wechselseitigen Ausgleichung. Die aus diesem Bewegungszustande hervorgehenden Erscheinungen unterscheiden sich von den Wirkungen anderer elektrischer Ströme, z. B. von den reibungs-electrischen, thermo-elektrischen, magneto-elektrischen Strömen u. s. w. nicht in der Art, sondern nur hinsichtlich der Gröſse.

Die galvanische Kette ist jedoch durch die Dauer ihrer Thätigkeit und ihre vergleichungsweise groſse Ausgiebigkeit vor allen anderen Hülfsmitteln der Elektricitätserzeugung vorzugsweise geeignet, um mit ihrer Hülfe das Verhalten der bewegten Elektricität zu studiren.

Die Erzeugung eines galvanisch-elektrischen Stromes erfordert die Verbindung zu einer geschlossenen Kette von wenigstens drei chemisch verschiedenen, die Elektricität leitenden Körpern, unter welchen wenigstens einer zusammengesetzt und bei Strömen, die Dauer haben sollen, flüssig seyn muss. Die Verbindung von drei Leitern dieser Art bildet die einfache Kette [1]), mehrere einfache Ketten in gleicher Ordnung verbinden die zusammengesetzte oder die Volta'sche Säule.

Die Wirkungen der elektrischen Kette im Augenblicke des Schlieſsens und Oeffnens: der Funke und der Nervenreiz, sind bereits früher erörtert worden. Die Kette verhält sich beziehungsweise zu diesen Wirkungen wie eine leidner Batterie, deren Ladungen in sehr kleinen Zeittheilen nach der Entladung sich immer wieder erneuern.

In der dauernd geschlossenen Kette würden die erregten Elektricitäten durch den Schlieſsungsbogen ohne Aufenthalt zu einander übertreten müssen, und die geringsten elektromotorischen Kräfte würden unbegrenzte Mengen beider Flüssigkeiten in Bewegung zu setzen vermögen, wenn nicht eine solche freie Beweglichkeit durch den Leitungswiderstand der verschiedenen Bestandtheile der Kette gehindert würde. Dieser Widerstand kann je nach der Beschaffenheit und Gröſse der Kettenglieder sehr ungleich seyn. Je gröſser er ist, einer um so gröſseren elektromotorischen Kraft bedarf es, um eine groſse Elektricitätsmenge in Bewegung zu setzen. Die elektromotorische Kraft einer

---

[1]) Die Gewohnheit hat den Ausdruck: Galvanisches Paar, für solche einfache Ketten, in welchen zwei Metalle, z. B. Kupfer und Zink eintreten, sanctionirt. Das dritte, flüssige Verbindungsglied, z. B. Salzwasser oder verdünnte Säure, ist jedoch dabei stets mitverstanden.

Säule verhält sich bekanntlich wie die Anzahl einfacher Ketten (Elemente), aus welchen sie zusammengesetzt ist. Es leuchtet hiernach ein, dass man im Allgemeinen einer um so gröſseren Säule bedarf, je mehr Widerstände die Elektricität in ihrem Kreislaufe vorfindet. Alle Körper ohne Ausnahme, selbst die besten Leiter, durch welche die Elektricität ihren Weg nehmen muss, tragen zu dem Leitungswiderstande bei; derselbe vergröſsert sich daher mit der Anzahl der Bestandtheile, welche in die Zusammensetzung einer elektrischen Kette eingehen. Erfahrungsmäſsig vermindert er sich aber bei abnehmender Länge und zunehmendem Querschnitte eines jeden Leiters. Die Flüssigkeiten besitzen eine bei weitem geringere Leitfähigkeit als die Metalle. Um einen geringen Leitungswiderstand zu haben, ist es daher wesentlich nothwendig, den flüssigen Bestandtheilen der Kette eine geringe Länge bei groſsem Querschnitte zu geben und dabei die Uebergangspunkte zwischen Metall und Flüssigkeit möglichst zu vervielfältigen. Dies geschieht, indem man zwischen die ungleichartigen Metallplatten, z. B. Kupfer-Zinkplatten, eine dünne Lage Flüssigkeit (eine damit getränkte Scheibe von Filz oder Löschpapier) bringt, oder indem man das Plattenpaar, thunlichst nahe einander gegenübergestellt, in ein mit der Flüssigkeit gefülltes Gefäſs eintaucht. Durch wechselseitige Berührung der Metalle, auſserhalb oder innerhalb der Flüssigkeit, unmittelbar oder durch einen Metallbogen von beliebiger Länge, wird die Kette geschlossen. Bei dem ausnehmend viel besseren Leitungsvermögen der Metalle, begreift man, dass wenige Berührungspunkte der letzteren, den erzeugten Strom ebenso leicht durchlassen wie eine breite flüssige Schicht. Dies gilt jedoch nur für eine rein metallische Berührung. Um dieser gewiss zu seyn, ist es daher immer besser, sich auch bei den Metallverbindungen nicht auf wenige Berührungspunkte zu beschränken, und auſserdem noch die verbundenen Stücke zusammenzupressen.

Sowohl die festen wie die flüssigen Bestandtheile der Kette nehmen während des Durchganges des elektrischen Stromes gewisse auffallende Eigenschaften an und zeigen eigenthümliche Erscheinungen, welche wir jetzt näher betrachten wollen.

Wenn eine elektrische Kette, welche der durch sie erregten Elektricität an und für sich nur einen geringen Leitungswiderstand entgegensetzt, durch einen kurzen metallischen Leiter (z. B. einen Draht) geschlossen wird, dessen Querschnitt so gering gewählt ist, dass dadurch der Gesammtwiderstand der Kette merklich vergröſsert werden muss, so erwärmt sich der Leiter Dünne Metalldrähte, insbesondere Platin- und Eisendrähte, deren Länge und Durchmesser im richtigen Widerstands-Verhältnisse steht zur Gröſse der eingetauchten Platten und der Anzahl Plattenpaare, woraus die Kette zusammengesetzt ist, werden dadurch bis zum Weiſsglühen, ja bis zum Schmelzen erhitzt; sind sie zugleich leicht oxydirbar, so entzünden sie sich und verbrennen.

Diese Wärmeentbindung hält an, ein Draht z. B., der zum Glühen kommt, bleibt glühend, so lange die Stärke des durchgehenden Stromes unverändert bleibt. Eine Abnahme der anfänglichen Erwärmung ist daher immer ein sicheres Zeichen einer Abnahme der Stromstärke.

Eine zweite merkwürdige Eigenschaft, welche die Bestandtheile der elektrischen Kette in Folge des Stromdurchganges annehmen, besteht in einer eigenthümlichen magnetischen Thätigkeit, die sich in dem Augen-

blicke des Schliefsens der Kette zu erkennen giebt und sich dann mit unveränderlicher Stärke behauptet, so lange der Strom selbst seine Stärke nicht ändert.

Man bringe einen geraden Metalldraht in die Nähe einer ruhenden, übrigens leicht beweglichen Magnetnadel und richte ihn ungefähr gleichlaufend mit ihrer magnetischen Axe. Dann leite man einen kräftigen elektrischen Strom durch den Draht. Sogleich wird die Nadel abgelenkt werden und erst nach Unterbrechung des Stromes in ihre Ruhelage zurückkehren. Die Richtung der Ablenkung ist verschieden, je nachdem der Draht über oder unter der Nadel oder auf der Seite derselben steht und je nach der Richtung, nach welcher die Elektricität, z. B. das positive Fluidum durch den Draht geht. Sie kann durch die folgende bildliche Vorstellung immer mit Leichtigkeit vorausgesehen werden: »Der Beobachter denke sich in die Richtung des Stromes (worunter man die Bewegungsrichtung der positiven Elektricität versteht) versetzt, den Kopf vorwärts, die Füfse zurück, das Auge gegen die Magnetnadel gerichtet, so wird der positive Pol derselben aus seiner Ruhelage stets links abweichen.«

Hat man z. B. vier Magnetnadeln um den Draht vertheilt, deren magnetische Axen unter einander und mit dem Drahte gleichlaufend, also von Süden nach Norden gerichtet sind, zwei horizontal schwingende, über und unter dem Drahte, und zwei, die in der Vertical-Ebene schwingen, östlich und westlich, so wird, wenn der Strom von Süden nach Norden geht, der Nordpol der oberen Magnetnadel östlich, der der unteren westlich abweichen; der Nordpol der östlich vom Drahte aufgestellten Nadel wird sich senken, der der westlichen heben. Gerade das Umgekehrte findet Statt, wenn der Strom von Norden nach Süden geht.

Dieses Verhalten der Magnetnadel beruht darauf, dass ihre Pole von dem magnetischen Stromleiter im Grunde weder angezogen, noch abgestofsen werden, sondern dass jeder einen Druck erleidet, winkelrecht gegen die durch die Stromlinie und den Pol gelegte Ebene; in der Weise, dass der Nordpol bei freier Beweglichkeit sich links, der Südpol rechts von der Ebene bewegen müsste. Denkt man sich, ein Pol beschreibe um die Drahtlinie als Mittelpunkt einen Kreis, so wird die magnetische Stromkraft in jeder Lage, die der Pol allmälig annimmt, in gleichem Sinne, und immer tangential der Kreisperipherie auf ihn einwirken. Die magnetische Kraft des Drahtes besteht also eigentlich in einem Bestreben: die Pole um die Stromlinie herum zu drehen und zwar beide nach entgegengesetzten Seiten.

Bei frei beweglichen Polen kann diese Umdrehung auch wirklich vor sich gehen, und darauf beruhen die bekannten elektromagnetischen Rotationserscheinungen.

Eine Magnetnadel vermag jedoch diesem Triebe nur so weit zu folgen, dass sie eine Stellung einzunehmen sucht, in welcher die auf beide Pole gleichzeitig und im entgegengesetzten Sinne einwirkende magnetische Kraft des Drahtes gegen den Stützpunkt der Nadel gerichtet ist und dadurch aufgehoben wird.

Die astatische, d. h. dem Einflusse des Erdmagnetismus entzogene Magnetnadel stellt sich daher senkrecht gegen die Richtung des Stromes und kehrt, aus dieser Lage entfernt, durch eine Reihe von Schwingungen immer wieder in dieselbe zurück. Die gewöhnliche Magnetnadel

aber nimmt eine der senkrechten um so näher kommende Stellung, je gröfser die Wirksamkeit der Stromkraft, verglichen mit der des Erdmagnetismus. Betrachtet man den Erdmagnetismus als eine unveränderliche Gröfse, so lässt sich die Stärke der Stromkraft aus dem Ablenkungswinkel der Magnetnadel aus ihrer Ruhelage ableiten. Auf diesem Satze beruhen verschiedene Geräthschaften, die man ersonnen hat, die magnetische Kraft eines Stromleiters zu messen. Sie führen alle den gemeinschaftlichen Namen Galvanometer (siehe diesen Artikel).

So lange der Strom in Bewegung ist, bemerkt man: dass nicht nur der Schliefsungsdraht seiner ganzen Länge nach, sondern auch alle übrigen Bestandtheile der den Strom erzeugenden Kette, feste wie flüssige Leiter, magnetisch sind. Sie verlieren aber diese Eigenschaft im Augenblicke des Oeffnens der Kette bis auf die letzte Spur.

Wird ein gerader Schliefsungsdraht in der Mitte seiner Länge zurückgebogen, so dass der Strom in dem einen Arme vorwärts und in dem anderen wieder zurücklaufen muss, und bringt man beide Arme so nahe zusammen, dass sie nur noch durch ein isolirendes Seidenband oder einen Papierstreifen getrennt sind, so zeigt sich nicht die geringste Einwirkung auf die Nadel, ungeachtet jeder Arm entfernt von dem andern eine sichtbare und zwar der des anderen entgegengesetzte Wirkung hervorbringt. Es ergiebt sich hieraus, dass die ablenkende Kraft des einen Drahtes die des anderen vollständig aufgehoben hat. Die magnetische Kraft, welche der Strom erzeugt, muss folglich in jedem Querschnitte des Drahtes eine genau gleiche Stärke besitzen. Dieses Verhalten ändert sich nicht, ob der Schliefsungsdraht in den verschiedenen Theilen seiner Länge eine gleiche oder ungleiche Dicke besitzt, ob er seiner Masse nach gleichartig oder aus ungleichartigen Theilen zusammengesetzt ist. Die magnetische Kraft des Stromes ist also gänzlich unabhängig von der Natur des Stoffes, welchen er durchdringt.

Die magnetische Wirksamkeit des elektrischen Stromes, des Elektro-Magnetismus ist im Jahre 1820 vom Professor Oerstedt in Kopenhagen entdeckt worden. Die darauf gegründeten Werkzeuge, das Daseyn der elektrischen Ströme zu erkennen und ihre Stärke zu messen, zeichnen sich in gleichem Grade durch ihre fast unbegränzte Empfindlichkeit aus, wie durch die äufserste Feinheit und Schärfe der Messungen, welche sie zulassen. Sie sind daher wichtige, ja unentbehrliche Hülfsmittel beim Studium der chemischen Thätigkeit der galvanischen Kette, zu deren Erörterung wir jetzt übergehen wollen.

In den flüssigen Bestandtheilen einer jeden galvanischen Kette geht mit dem Beginnen des Stromes eine sehr bemerkenswerthe Veränderung vor sich, welche bei Strömen, die eine starke magnetische Kraft äufsern, sogleich in die Augen fällt. Es werde z. B. eine Platinplatte und ihr gegenüber eine amalgamirte Zinkplatte in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht. So lange beide Metalle in keinem Punkte in Berührung kommen, erhalten sie sich in der Flüssigkeit unverändert, da, wie man weifs, amalgamirtes Zink in verdünnten Säuren nicht angegriffen wird. Sobald aber Platin und Zink unmittelbar oder durch Vermittelung anderer Metalle in metallische Berührung gesetzt werden, zeigt sich an dem ganzen eingetauchten Theil der Oberfläche des Platins eine lebhafte Gasentwickelung, während das Zink sichtbar ange-

griffen und nach und nach aufgelöst wird. Das entwickelte Gas ist Wasserstoff. Schwefelsäure muss also zersetzt worden seyn; ihr Radical SO_4 verband sich mit dem Zink, während der mit demselben Radical früher verbundene Wasserstoff ausgeschieden wurde. Verbindet man mehrere Zink-Platinpaare (galvanische Elemente) zu einer zusammengesetzten galvanischen Kette, so zeigt sich ein ganz gleiches Verhalten in der Flüssigkeit eines jeden Elementes derselben. Wird in den Kreis der zusammengesetzten Kette ein Gefäfs mit Flüssigkeit eingeschaltet, in welche zwei gleichartige Metallstreifen eintauchen, so geht nichts desto weniger auch in dieser eine Zersetzung vor sich. Kurz in allen chemisch zusammengesetzten flüssigen Leitern, welche in den Zusammenhang einer elektrischen Kette eingehen und vom Strome durchdrungen werden, beginnt gleichzeitig ein chemischer Zersetzungsprocess, der nur mit dem Aufhören des Stromes selbst wieder aufhört.

Für die durch den elektrischen Strom unmittelbar bewirkte chemische Zersetzung hat der von Faraday empfohlene Namen Elektrolyse allgemein Eingang gefunden. Der zusammengesetzte Stoff, welcher der Elektrolyse unterliegt, wird Elektrolyt genannt.

Es scheint, dass alle chemisch zusammengesetzten Flüssigkeiten, welche zugleich Leiter der Elektricität sind, durch den elektrischen Strom zersetzt werden können. Sie sind jedoch nicht alle mit gleicher Leichtigkeit zersetzbar.

Flüssigkeiten, die der Einwirkung des Stromes ausgesetzt werden sollen, bringt man in ein besonderes Gefäfs, in welches dann geeignete, gewöhnlich gleichartige Metallstreifen oder Platten, z. B. Platinplatten, eingetaucht und je mit den Enden der Säule verbunden werden. Dieses Gefäfs heifst dann vorzugsweise die Zersetzungszelle. Durch ihre Einschaltung in die Kette wird die elektromotorische Kraft gewöhnlich nicht vergröfsert, aber immer der Leitungswiderstand vermehrt. Letzteres erkennt man sogleich an einer verminderten Einwirkung auf die Galvanometernadel. Je auffallender diese Verminderung ist, oder anders gesagt: je gröfser der Leitungswiderstand im Innern der Zersetzungszelle, einer um so gröfseren elektromotorischen Kraft bedarf es, um eine starke elektrochemische Zersetzung zu erzielen. Um z. B. verdünnte Schwefelsäure, welche unter den Flüssigkeiten einer der besseren Leiter ist, in ihre Bestandtheile SO_4 und H zu zerlegen, bedarf man weit weniger Kraft, als erfordert wird, um aufgelöstes Kochsalz, das die Elektricität schlechter leitet, gleich stark zu zersetzen. Einer der schlechtesten Leiter unter den Flüssigkeiten ist chemisch reines Wasser. Es sind daher sehr kräftig wirkende Säulen erforderlich, um eine einigermafsen bedeutende Zersetzung desselben einzuleiten.

Die Elektrolyse unterscheidet sich von den gewöhnlichen chemischen Zersetzungsprocessen wesentlich dadurch, dass die Bestandtheile der zersetzten Flüssigkeit sich getrennt von einander, nämlich der eine an der einen, der andere an der anderen der eingetauchten Metallplatten abscheiden, so weit auch beide Platten in der Zersetzungszelle von einander entfernt stehen mögen. Zugleich bemerkt man, dass der elektropositive Bestandtheil einer Verbindung (z. B. der Wasserstoff des Wassers) an demjenigen Metallstreifen ausgeschieden wird, von welchem aus die negative Elektricität in die Flüssigkeit übergeht, d. i. an dem negativen Pole oder an der negativen Seite der Kette; der

elektronegative Bestandtheil hingegen (z. B. der Sauerstoff) an derjenigen Metallfläche, von welcher aus die positive Elektricität eindringt, nämlich am positiven Pole oder an der positiven Seite.

Besitzt eine eingetauchte Metallplatte die Eigenschaft, sich mit dem an ihrer Oberfläche durch die Elektrolyse ausgesonderten chemischen Elemente verbinden zu können, so geht diese Verbindung in der Regel auch vor sich. Werden z. B. Zink- oder Kupfer- oder Silberplatten in die verdünnte Schwefelsäure der Zersetzungszelle gebracht, so entwickelt sich am negativen Pole Wasserstoff, während am positiven ein schwefelsaures Metallsalz gebildet wird. Gebraucht man als negativen Pol eine oxydirte Substanz, welche die Elektricität leitet, z. B. Braunstein, so wird sie auf Kosten des sich entbindenden Wasserstoffs desoxydirt. Taucht man aber Plattinplatten ein, so geht an beiden eine Gasentwickelung vor sich und zwar erhält man an der negativen Seite Wasserstoff, an der positiven Sauerstoff. Ist der Apparat so eingerichtet, dass beide Gase getrennt aufgefangen werden können und hatte man als Flüssigkeit ein Gemenge von reinem Wasser mit reiner Schwefelsäure gewählt, so zeigt sich das Verhältniss der Mengen von Wassertoff und Sauerstoff wie 2 : 1. Lässt man beide Gase zusammen in ein Eudiometer gehen und entzündet sie dann durch den elektrischen Funken, so verschwinden beide vollständig. Durch die Elektrolyse hatten sich also gleiche Aequivalente Wasserstoff und Sauerstoff gebildet.

In allen übrigen, Flüssigkeit enthaltenden Zellen, welche Glieder einer Säule ausmachen, geht die elektrochemische Zersetzung ganz in demselben Sinne vor sich wie in der vorzugsweise sogenannten Zersetzungszelle; an der Seite, von welcher die positive Elektricität einströmt, tritt das negative Element der zersetzten Verbindung auf, auf der gegenüberstehenden Seite das positive Element. Dieses Verhalten bemerkt man selbst in der Flüssigkeit solcher Zellen einer elektrischen Säule, die in verkehrter Ordnung eingeschaltet worden sind.

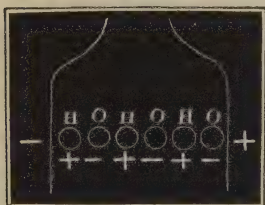
Füllt man z. B. in den Volta'schen Becherapparat (Bd. II. Fig. 67. S. 845) sämmtliche Gefäſse mit verdünnter Schwefelsäure und schlieſst die Kette durch Verbindung der beiden Enden, so entwickelt sich Wasserstoff an allen Kupferplatten, während an allen Zinkplatten schwefelsaures Zink gebildet wird. Vertauscht man eine Zinkplatte mit einer Platinplatte, so tritt Sauerstoffgas an derselben auf. Kehrt man ein einzelnes Metallpaar um, d. h. bringt man seinen Kupferstreifen an die Stelle, welche der Ordnung nach der damit verbundene Zinkstreifen einnehmen sollte, und folglich das Zink an die Stelle des Kupfers, so scheidet sich an dem verkehrt eingereiheten Zink Wasserstoff ab und das Metall bleibt unaufgelöst, während alle übrigen Zinkplatten aufgelöst werden; an dem verkehrt eingeschalteten Kupfer wird schwefelsaures Kupferoxyd gebildet. Kurz je nach der Stellung, die man einem Metalle in der elektrischen Kette giebt, lässt sich seine Einwirkung auf die Flüssigkeit begünstigen und aufhalten; und dies selbst in solchen Flüssigkeiten, auf welche es unter gewöhnlichen Umständen ganz wirkungslos erscheint. Die meisten Metalle, mit Ausnahme von Gold und Platin, als positives Ende einer kräftigen Kette, können sogar in reinem Wasser und bei Abschluss der Luft oxydirt werden.

Man kann sich von der elektrochemischen Zersetzung durch die folgenden theoretischen Betrachtungen Rechenschaft geben: Ungleich-

artige Stoffe gelangen im Augenblicke der Berührung in einen entgegengesetzt elektrischen Zustand oder sie nehmen eine bestimmte elektrische Differenz an, die sich, so lange die Berührung währt, unveränderlich erhält (Elektricität. S. 838). Dieser Satz für Körper von messbarer Gröfse als richtig erkannt muss für ihre kleinsten unmessbaren Theile, für die Atome selbst, eine gleiche Geltung haben. Nun ist jede chemische Verbindung eine Nebeneinanderlagerung ungleichartiger Elemente, z. B. in einem Atom Wasser ist ein Atom Wasserstoff neben ein Atom Sauerstoff gelagert. Das eine dieser Elemente muss sich daher fortdauernd im positiv elektrischen Zustande, das andere fortdauernd im negativ elektrischen Zustande befinden; und zwar lehrt das Gesetz der Spannungsreihe, dass der Sauerstoff oder der in der chemischen Verbindung die Rolle desselben übernehmende Stoff — E, der andere dem Kalium verwandtere oder dessen Stelle vertretende + E enthält. In dem Wasserelemente z. B. ist H positiv, O negativ elektrisch.

So wie der flüssige Leiter in den Kreis des elektrischen Stromes gelangt, werden seine Elemente je nach ihrer besonderen elektrischen Beschaffenheit von den eingetauchten Polplatten angezogen und die leicht beweglichen flüssigen Theile werden dadurch genöthigt, sich nach der in Fig. 10 angedeuteten Weise zu ordnen.

Fig. 10.

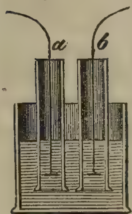


Von diesem Augenblicke an tritt jedes Atom der Flüssigkeit in ganz gleiche Beziehung zu dem einen oder anderen der beiden benachbarten Atome; es kann eben sowohl mit dem einen wie mit dem andern verbunden, betrachtet werden. In eine ähnliche Beziehung treten die äufsersten Sauerstoff- und Wasserstoffatome zu den kleinsten Theilchen der eingetauchten Metallplatten, womit sie in Berührung kommen. Auf diesen Polplatten bemerkt man aber, als Folge der elektromotorischen Thätigkeit und des an den Grenzflächen der Flüssigkeit beginnenden gröfseren Leitungswiderstandes, ein Uebergewicht der elektrischen Anhäufung. Man hat Grund anzunehmen, dass dadurch ihre chemische Anziehung zu den entgegengesetzt elektrischen Elementen der Flüssigkeit verstärkt wird, bis sie die entgegenwirkende Anziehung der gleichartig elektrisirten Elemente überwiegt; ihre Verbindung, wenn überhaupt möglich, muss daher vorzugsweise erfolgen. Reifst nun vermöge dieser gesteigerten Wirksamkeit z. B. die in das Wasser eingetauchte positive Polfläche die benachbarten Sauerstofftheile an sich, so findet die Affinität der früher mit diesem Sauerstoffe verbundenen Wasserstoffatome Befriedigung in der Anziehung der zunächst liegenden, noch nicht ausgeschiedenen Sauerstofftheile, deren Wasserstoff sich dann wieder auf die folgenden Sauerstoffatome wirft u. s. f., bis zu den an die negative Grenzfläche anlehnenden Wasserstofftheilen, die sich mit der Substanz jener Grenzfläche zu verbinden streben. Kann diese Verbindung nicht vor sich gehen, so muss sich die eingetauchte Platte, vermöge der wechselseitigen Anziehung entgegengesetzt elektrisirter Theilchen, gleichwohl mit einer Schicht Wasserstoff überziehen. Alle später aus ihrer Verbindung mit dem Sauerstoffe austretenden Wasserstoffatome finden also gar keine freien Metallpunkte mehr vor, von welchen sie festgehalten werden können; sie entwickeln sich

in Gasform, indem sie ihre freie + E auf die die Metallplatte umhüllende und eben dadurch mit freier — E beladene Wasserstoffschicht absetzen, und aus dem sogenannten Erzeugungszustande (*status nascens*) in den gewöhnlichen Zustand übergehen. Nach dieser Vorstellungsweise ist Leitung der Elektricität durch eine zersetzbare Flüssigkeit nichts Anderes als eine Uebertragung der ursprünglich in jedem Atom der Verbindung enthaltenen Elektricitätsmenge von Atom zu Atom, und man gelangt somit zu der weiteren Folgerung, dass die Menge der fortgeleiteten Elektricität gleichen Schritt halten müsse mit der Quantität der Zersetzung.

Die Elektrolyse ist stets von einer Ueberführung von einem Pole zum anderen wenigstens des einen der Bestandtheile der zerlegten Verbindung begleitet. Um diese Erscheinung deutlich wahrnehmen zu können, muss man der Zersetzungszelle eine Einrichtung, etwa so wie die Fig. 11 andeutet, geben. *a* und *b* sind offene Glascylinder, die man in die Flüssigkeit der Zelle zu beliebiger Tiefe eintaucht; der eine ist bestimmt, um die positive Polplatte, der andere, um die negative Polplatte einer kräftigen galvanischen Batterie aufzunehmen.

Fig. 11.



Gesetzt, dieses Gefäfs enthält verdünnte Schwefelsäure, so verschwindet die saure Reaction in der Umgebung des negativen Pols nach und nach vollständig. Hatte man die untere Oeffnung des Rohrs *a* mit Blase umbunden, welche den Durchgang der Elektricität nicht hindert, ohne doch eine unmittelbare Vermischung der inneren mit der äufseren Flüssigkeit zu gestatten, so concentrirt sich die Säure in *a*, während die in *b* fortgeht. — Ist die der Zersetzung unterworfene Flüssigkeit eine Lösung von Glaubersalz oder von irgend einem anderen alkalischen Salze, so geht nach und nach alles Alkali von *a* nach *b*, die Säure von *b* nach *a*. Bringt man aber ein Ammoniaksalz oder die Auflösung eines schweren Metalls, z. B. Kupfervitriol, in die Zelle, so wird nur die Säure fortgeführt und verschwindet in dem Rohre *b* gleichzeitig mit dem Kupfer, das ausgefällt wird, ohne dass sich die Menge des Kupfers in der Nähe des positiven Pols merklich vermindert. Hat man das Rohr *b* mit Blase umbunden und vor Anfang des Versuches mit reinem Wasser gefüllt, so scheidet sich unmittelbar an der Grenzfläche beider Flüssigkeiten Kupferoxyd ab, in sehr geringer Menge zwar, aber allmälig aufwärts wachsend gegen die Polplatte hin, an welcher sich Wasserstoffblasen absetzen. Auf dieselbe Weise verhalten sich auch andere Metallsalze, deren Basen im Wasser unauflöslich sind, wie Manganoxydul, Eisenoxydul, Zinkoxyd, Bittererde u. s. w. Man muss hieraus schliefsen, dass ihre metallischen Radicale doch nicht ganz unfähig sind, während des elektrischen Zersetzungsprocesses fortgeführt zu werden.

Gewöhnlich findet man, dass die chemische Zersetzung in der geschlossenen Kette gleich nach der Schliefsung am raschesten vor sich geht, nach kurzer Zeit aber sehr auffallend abnimmt. Hat man ein Galvanometer eingeschaltet, so zeigt sich eine gleichzeitige Abnahme in dessen magnetischer Wirksamkeit. Diese Verminderung erreicht in vielen Fällen einen kleinsten Werth, bei welchem dann die Stromstärke längere Zeit (z. B. bei Anwendung von Zink und Kupfer in verdünnter Schwefelsäure, bis zur völligen Abstumpfung der letzteren) ziemlich unverän-

derlich anhält. Oft bemerkt man aber auch eine fortdauernde Abnahme, zuweilen bis zum gänzlichen Verschwinden des Stromes.

Die Stromstärke nimmt wieder zu, wiewohl selten bis zur anfänglichen Gröſse, wenn man die Kette eine kurze Zeit geöffnet lässt. Die ganze anfängliche Stärke wird gewöhnlich nur dann wieder erreicht, wenn die Metallplatten, hauptsächlich diejenigen auf der negativen Seite jeder Zelle, herausgenommen und sorgfältig gereinigt werden.

Metallplatten, deren elektrische Erregungsfähigkeit auf die beschriebene Weise verändert worden ist, nennt man polarisirt. Dieser Name ist in Gebrauch gekommen, lange bevor man die Natur jener Veränderung deutlich erkannt hatte. Jetzt weiſs man, dass die sogenannte elektrochemische Polarisation durch den Absatz irgend fremdartiger Stoffe herbeigeführt wird, die auf den in der Flüssigkeit befindlichen Metallplatten in Folge der Elektrolyse ausgeschieden werden.

Man tauche z. B. ein Paar Zink-Kupferplatten einander gegenüber in eine concentrirte Lösung von Zinkvitriol und verbinde sie durch Vermittelung des Multiplicatordrahtes. Es zeigt sich ein Strom, anfangs von bedeutender Stärke, der aber rasch abnimmt und allmälig aufhört. Dabei bedeckt sich das Kupfer mit metallischem Zink und wird davon nach und nach weiſs (oder bei Erwärmung der Flüssigkeit, durch Bildung von Messing, gelb) gefärbt; während die Zinkplatte bemerkbar angegriffen wird und an Gewicht verliert. Unter dem Einflusse der elektromotorischen Kraft, erregt bei der Berührung des Zinks mit Kupfer, war also das erstere befähigt worden, den Zinkvitriol zu zersetzen und sich seiner Schwefelsäure zu bemächtigen, während das hierdurch aus der Flüssigkeit ausgesonderte Zink auf dem Kupfer niedergeschlagen wurde. Diese Wirkung musste jedoch aufhören, sobald beide Metalle eine gleichartige Oberflächen-Beschaffenheit angenommen hatten.

Wird in einer galvanischen Kette Wasser oder eine wässerige Verbindung zersetzt, so umhüllt sich die elektronegative Grenzfläche der Kette mit Wasserstoff, ähnlich, wie vorher das Kupfer mit Zink. Wenn man eine solche durch Wasserstoff polarisirte mit einer anderen, reinen, übrigens gleichartigen Platte zu einer Kette schlieſst, so entsteht ein bald wieder erlöschender Strom, wobei die mit Wasserstoff umgebene Metallseite die Rolle des Zinks übernimmt. Das Zink selbst, nachdem sich Wasserstoff daran abgelagert hat, verhält sich, reinem Zinke gegenüber, auf kurze Zeit wie ein elektropositiveres Metall. Dieses Verhalten wird aber nur durch die Gegenwart des Wasserstoffs bedingt und hört wieder auf, so wie letzterer verschwunden ist. Der Wasserstoff behauptet folglich in der Spannungsreihe eine dem Kalium näher liegende Stelle als das Zink. — Man begreift nunmehr, dass der Wasserstoff, sobald er sich an dem elektronegativen Metalle an der Kupfer- oder Platinplatte) abzuscheiden beginnt, die vorherige Richtung der elektromotorischen Thätigkeit umzudrehen, d. h. eine Kette in der Ordnung: Wasserstoff, Flüssigkeit, Zink, Platin, Wasserstoff (anstatt der früheren Ordnung: Zink, Flüssigkeit, Platin, Zink), zu bilden strebt, deren Wirksamkeit, insofern das Platin sich mit einer Hülle von Wasserstoff vollständig umgeben konnte, der elektrischen Differenz des Wasserstoffs bei unmittelbarer Berührung mit dem Zinke entsprechen muss. Eine solche vollständige Umkehrung des primären Stromes, hervorgerufen durch eine secundäre elektromotorische Thätigkeit, kann unter gewöhnlichen Umständen begreiflicher Weise nicht eintreten. Sie kann aber vorübergehend

erhalten werden, wenn man eine Platinplatte in reinem Wasser zuerst als — Pol einer kräftigen Batterie anwendet und dann in derselben Flüssigkeit mit Zink zu einer Kette verbindet, d. h. man erhält unter diesen Umständen einen Strom, der anfangs von dem Platin durch die Flüssigkeit zum Zinke übergeht, dann nach und nach abnimmt, verschwindet und endlich nach einer kurzen Zeit des Stillstandes die Nadel des Galvanometers mit geringer Kraft, jedoch bleibend nach der anderen Seite ablenkt.

Die Erregungsfähigkeit des Platins wird in umgekehrtem Sinne verändert, es wird entgegengesetzt polarisirt, wenn sich Sauerstoff daran absetzt. Sein Vermögen, andere Metalle bei der Berührung elektropositiv zu erregen, wird nämlich scheinbar dadurch gesteigert; in der That aber ist es die Sauerstoffhülle, von welcher diese erhöhte Wirksamkeit herrührt.

Zwei Platinplatten, von denen die eine mit Wasserstoff, die andere mit Sauerstoff polarisrt d. h. bedeckt ist, in verdünnter Schwefelsäure einander gegenübergestellt und metallisch verbunden, verhalten sich einige Augenblicke wie eine Wasserstoff-Sauerstoffkette, deren elektromotorische Kraft wegen des weiten Abstandes dieser Stoffe in der Spannungsreihe von sehr beträchtlicher Gröfse ist. Aus mehreren Elementen dieser Art, in gleichem Sinne hintereinander geordnet, lassen sich Säulen von sehr bedeutender Wirksamkeit, aber freilich nur von kurzer Dauer errichten. Poggendorff ist es durch eine sinnreiche Vorkehrung gelungen, die Polarisation der Platinplatten während des Gebrauchs immer wieder zu erneuern und er hat dadurch die Kraft einer solchen Wasserstoff-Sauerstoffsäule wirklich nutzbar zu machen gewusst [1]).

Auf der Polarisation der Metallplatten beruhen alle Eigenschaften der von Ritter entdeckten sogenannten Ladungssäule. Eine Anzahl gleichartiger Metallplatten, z. B. Kupferplatten, abwechselnd mit feuchten Pappscheiben zusammengeschichtet, werden eine Zeit lang, in den Kreis der Säule oder auch nur zwischen beide Conductoren einer kräftigen Elektrisirmaschine gebracht: wodurch sie auf kurze Zeit das Verhalten einer selbstthätigen elektrischen Säule annehmen.

Platinplatten, die sich durch Eintauchen in Sauerstoff- oder Wasserstoffgas mit einer Schicht des einen oder anderen dieser Stoffe bekleidet haben, verhalten sich ganz so wie das durch Elektrolyse polarisirte Platin; und überhaupt nimmt eine jede Metallplatte, die auf irgend welche Weise mit einer noch so dünnen Schicht eines fremdartigen Stoffes bedeckt worden ist, ganz dieselbe Beschaffenheit an, wie wenn sie durch denselben Stoff auf elektrochemischem Wege polarisirt worden wäre.

Da nun die Oberflächen der Körper selten ganz rein und selbst dann, wenn es dem Auge nicht unmittelbar auffällt, meistens dennoch mit Spuren fremdartiger Stoffe bedeckt sind, so wird es begreiflich, dass selbst gleichartige Metalle, z. B. zwei Streifen aus demselben Stücke geschnitten, wenn sie neben einander in eine Flüssigkeit gesenkt und durch die Enden eines empfindlichen Multiplicators (s. Galvanometer) verbunden werden, häufig eine bemerkbare Ablenkung der Nadel bewirken, die jedoch in den meisten Fällen nur von kurzer Dauer ist. Eine solche vorübergehende elektrische Wirkung kann sogar schon durch ungleich-

[1]) Pogg. Ann. LX. S. 568.

zeitiges Eintauchen übrigens ganz gleichartiger Metallstreifen herbeigeführt werden [1]).

Die Aenderungen, welche an den Oberflächen der Körper unter dem Einflusse der elektrischen Kraft vorgehen, verändern häufig auch ihr chemisches Verhalten. Für die meisten Metalle z. B. ist Salpetersäure ein wirksames Oxydations- und Auflösungsmittel; bei mehreren derselben wird aber durch die Berührung mit Zink und die Erregung eines Stromes, der von diesem Metalle durch die Flüssigkeit zum anderen übergehend, an dem letzteren die Ausscheidung von Wasserstoff bedingt, jene Einwirkung, so lange die Berührung währt, ganz unterbrochen. So verhält sich das Eisen, das Blei, das Kupfer, das Silber u. s. w. Aus demselben Grunde werden Gold und Platin durch die Berührung mit einem elektropositiveren Metalle verhindert, sich in Salpeter-Salzsäure zu lösen. Das von H. Davy ersonnene Mittel: den Kupferbeschlag der Schiffe durch Zink vor dem Anfressen des Seewassers zu schützen, beruht eben auf diesem Prinzipe.

Wenn einerseits die Oxydation des elektronegativen Metalls einer galvanischen Kette mit dem Beginn des Stromes aufgehalten und selbst ganz gehindert wird, so zeigt andererseits der elektropositive Bestandtheil ein um so mächtigeres Bestreben, den Sauerstoff aufzunehmen. So ist die Affinität des Zinks für sich nicht grofs genug, um dem Wasser seinen Sauerstoff entziehen zu können, denn chemisch reines Zink wird in verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen. Die Auflösung beginnt aber sogleich, wenn es innerhalb der Flüssigkeit mit einem elektronegativeren Metalle berührt wird. Das gewöhnliche Zink des Handels ist, wie man weifs, für sich schon sehr leicht löslich. Es enthält aber ziemlich viel Kohlenstoff und Eisen eingemengt, und diese Gemengtheile, überall wo sie an die Oberfläche, also zugleich mit dem Zink und der Flüssigkeit in Berührung treten, geben Veranlassung zu elektrischen Strömen und erhöhen dadurch die Oxydirbarkeit des Zinks. Es scheint, dass der Nutzen des Amalgamirens wesentlich darauf beruht, dass dadurch rings um die äufserste Oberfläche der Zinkplatte eine Legirung von ganz gleichförmiger Beschaffenheit erzeugt wird, während Kohle und Eisen, die sich mit Quecksilber nicht verbinden können, entweder ganz ausgeschieden oder zurückgedrängt werden.

Hierher gehört auch der eigenthümliche Zustand chemischer Unthätigkeit, welchen mehrere Metalle unter gewissen Bedingungen gegen Flüssigkeiten zeigen, die sie unter gewöhnlichen Umständen zersetzen. Das Eisen z. B. wird, wie bekannt, von der käuflichen Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht heftig angegriffen; zuweilen aber bemerkt man, dass diese Einwirkung ohne irgend äufseres Zuthun plötzlich unterbrochen wird und dass dann das Eisen mitten in der Flüssigkeit eine glänzende Metallfläche annimmt und beibehält. Durch wiederholtes Eintauchen und Herausnehmen aus der Säure lässt es sich sehr leicht in diesen unwirksamen Zustand überführen. Senkt man einen Eisendraht, der mittelbar oder unmittelbar mit Platin in metallischer Berührung steht, in der Weise in die Salpetersäure, dass das letztere Metall zuerst eingetaucht wird, so behält er gleich von Anfang seinen Metallglanz. Sind beide Metalle durch den Multiplicatordraht verbunden, so zeigt sich anfangs ein starker, rasch abnehmender Strom, der jedoch, nachdem ein gewisses Minimum er-

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV. S. 241.

reicht ist, sich Tage lang unverändert erhält. Seine Richtung, vom Eisen durch die Säure zum Platin gehend, deutet auf eine langsame Zersetzung der Flüssigkeit, nämlich Oxydation des Eisens und Ausscheidung von Wasserstoff am Platin. In der That vermindert sich allmälig das Gewicht des Eisens und sein äufseres Ansehen; allmäliges Zerfallen in seine Fäden und endliches Verschwinden zeigt deutlich den vor sich gehenden Auflösungsprocess, zu dessen völliger Beendigung allerdings sehr lange Zeit erforderlich ist.

Nimmt man einen solchen unthätigen Eisendraht als Ausgangspunkt einer stärkeren elektrischen Kette, jedoch unter Beibehaltung der früheren Richtung des Stromes, so oxydirt er sich sichtbarer, in gewöhnlicher Salpetersäure unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, in sehr stark verdünnter Säure unter Entwickelung von Stickstoffoxydulgas, aber niemals unter Entbindung von Sauerstoff [1]). Unthätiges Eisen hält sich auch in salpetersaurem Silber und schwefelsaurem Kupferoxyd oft mehrere Stunden hindurch ganz unverändert. Wird es aber mit gewöhnlichem Eisen oder besser mit Zink berührt, oder hatte es nur einen Augenblick als negativer Pol einer Säule gedient, so dass sich Wasserstoff daran absetzen musste, so wird es sogleich wieder wie gewöhnliches Eisen von der Säure angefressen. Gewöhnlich reicht Abwaschen mit Wasser oder Abwischen mit Fliefspapier hin, um den Zustand der Unwirksamkeit aufzuheben. Diese Eigenschaft gehört übrigens dem Eisen nicht ausschliefslich an; Antimon, Wismuth, Zinn, Silber, Blei und selbst Kupfer verhalten sich auf ähnliche Weise. Alle diese Metalle besitzen keine sehr grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff und die Verbindungen ihrer Oxyde mit Salpetersäure zeigen nur geringe Innigkeit. In concentrirter Salpetersäure von 1,5 specif. Gew. erhalten sie sich sämmtlich unverändert und werden von dieser Säure wie bei der Berührung mit Sauerstoff elektropositiv erregt. Die Folgerung liegt daher nahe, dass wenn durch irgend welche elektrische Thätigkeit die Elemente der Salpetersäure eine Richtung erhalten, wodurch vorzugsweise die Atome ihres elektronegativen Radicals (NO_6) mit dem eingetauchten Metalle in Berührung kommen und daran haften, die so veränderte Metallfläche sich in wasserhaltiger Salpetersäure ähnlich wie in der concentrirten verhalten müsse.

Dieses Verhalten ist schon vor dem Jahre 1827 von Wetzlar beobachtet und seinen Hauptpunkten nach von ihm und später von Herschel studirt worden. Nach der Hand haben sich auch andere Physiker, insbesondere Schönbein [2]), damit beschäftigt. Letzterer hat es durch den Namen Passivität noch besonders hervorheben zu müssen geglaubt.

Es liegt in der Natur der Sache, dass, wenn verschiedenartige feste Körper in irgend welche zusammengesetzte Flüssigkeit eingetaucht werden, das Bestreben ihrer Oberflächen, auf die Bestandtheile dieser Flüssigkeit chemisch einzuwirken, in der Regel ungleich seyn wird. Z. B. Zink in Wasser oder verdünnte Schwefelsäure getaucht, richtet seine Anziehung vorzugsweise gegen den Sauerstoff derselben, bei dem Platin dagegen fällt eine vorherrschende Einwirkung auf den einen oder anderen Bestandtheil nicht in demselben Grade auf. Das Resultat der wechselseitigen elektrischen Erregung einer Flüssigkeit und eines eingesenkten einfachen Stoffes hängt wesentlich von der Art der chemischen Be-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV. S. 258.
[2]) Pogg. Ann. Jahrg. 36—38.

ziehungen des letzteren zu den verschiedenen Bestandtheilen der ersteren ab, und kann daher mit den für die Spannungsreihe geltenden Gesetzen nicht übereinstimmen. Das Zink z. B. eben weil es den Sauerstoff vorzugsweise anzieht, trachtet, die Atome des Wassers in dem Sinne H O Z zu ordnen; mit dem Condensator geprüft, erscheint es daher beim Contacte mit Wasser negativ elektrisch, das Wasser positiv. Hieraus ist aber nicht zu schliefsen, dass Platin, welches schon durch die Berührung mit Zink negativ wird, es nun durch die Berührung mit Wasser in noch höherem Grade werden müsse, weil wegen seiner ungleich weniger ausgeprägten Verwandtschaften nicht anzunehmen ist, dass es eine Lagerung der kleinsten Theilchen, ähnlich der vorher angedeuteten, in gleichem Maafse zu entwickeln vermöge.

Taucht man zwei Metalle zusammen ein und verbindet sie zur Kette, so wirkt ihre wechselseitige elektrische Erregung bald fördernd, bald hemmend auf ihre natürlichen Beziehungen zu den Bestandtheilen der Flüssigkeit. Immer aber wird das eine Element der letzteren vorzugsweise von der einen Seite, das andere vorzugsweise von der anderen Seite angezogen werden müssen; d. h. ein Bestreben bleibt vorwaltend, die ungleichartigen Atome in einem gewissen Sinne zu lagern, z. B. in der Platin-Zink-Wasserkette, in der Ordnung: Platin, Wasserstoff, Sauerstoff, Zink, Platin. In dem Maafse als eine solche Ordnung sich entwickeln lässt, stellt sich das gestörte Gleichgewicht wieder her, die Bewegung hört auf.

Beispiel: Man stelle ein Plattenpaar, Platin und amalgamirtes Zink, in chemisch reinem Wasser und unter Abschluss der Luft einander gegenüber; man schliefse die Kette durch den Multiplicatordraht. Der hierdurch gebildete Strom nimmt bald ab, so dass nach einiger Zeit nur noch eine Spur desselben zurückbleibt. Das Zink verhält sich dann gegen anderes noch ungebrauchtes Zink wie ein elektronegatives Metall; das Platin zeigt das umgekehrte Verhalten. Befindet sich die geschlossene Kette in einem luftleeren Raume, so bemerkt man von Zeit zu Zeit das Aufsteigen eines Gasbläschens von dem Platinstreifen; an dem Zink kommen nach längerer Zeit Spuren von weifsem Zinkoxyd zum Vorschein. Es geht also eine zwar äufserst langsame, aber fortdauernde Wasserzersetzung vor sich. In gewöhnlichem Wasser, oder in verdünnter Säure verbindet sich das Zink schneller mit dem gegen seine Oberfläche gerichteten Sauerstoff; die Richtung, nach welcher die von den Metallplatten ausgehende Anziehung die Elemente der Flüssigkeit zu ordnen strebt, wird daher in dem Maafse, als sie sich entwickelt, immer wieder unterbrochen. Die Folge ist ein verstärkter Strom.

Die Fortdauer des galvanisch-elektrischen Stromes ist also nicht nur an das Vorhandenseyn einer elektromotorischen Kraft, der eigentlichen Triebfeder desselben, sondern wesentlich auch an die elektrochemische Zersetzung geknüpft, weil ohne diese die einfachen Elemente der Kette sich allmälig nach einer durch ihre wechselseitige Anziehung bedingten Ordnung aneinander reihen müssen, wodurch eine der anfangs vorhandenen elektromotorischen Thätigkeit an Gröfse gleiche, in der Richtung aber entgegengesetzte Kraft gebildet wird.

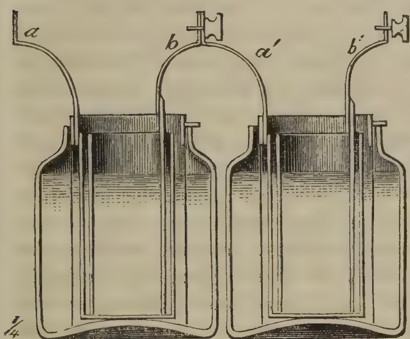
Gelingt es, den in Folge der Elektrolyse an der Platinfläche ausgesonderten Wasserstoff und im Allgemeinen den elektropositiven Bestandtheil der Flüssigkeit, in demselben Verhältnisse als er sich absetzt, ebenfalls sogleich wieder zu entfernen, so muss die ursprüngliche elektromo-

torische Kraft ihre anfängliche Stärke ungeschwächt beibehalten und ebenso unverändert erhält sich die Stromstärke.

Man nähert sich dieser Bedingung durch Zusatz einer oxydirenden Substanz zu der Flüssigkeit, z. B. durch Beimischung von Salpetersäure oder durch wiederholtes Benetzen der Platinplatte mit dieser Säure.

Vollständiger erreicht man diesen Zweck durch Anwendung von zwei passend gewählten, durch eine poröse Scheidewand getrennten Flüssigkeiten. Unter vielen im Allgemeinen brauchbaren Zusammenstellungen werden bis jetzt drei vorzugsweise angewandt, weil sie sich erfahrungsmäſsig als die ausgiebigsten oder bequemsten zum Gebrauche ausgewiesen haben. Man nennt sie nach den Namen ihrer Erfinder: die Daniell'sche, Grove'sche und Bunsen'sche Kette.

Fig. 12.



Die Daniell'sche oder constante Kupferkette. Die Fig. 12 giebt einen Durchschnitt von zwei Elementen oder Gliedern dieses elektromotorischen Apparates. Bestandtheile eines einzelnen Gliedes sind: ein cylindrisches Glasgefäſs, welches eine gesättigte Auflösung von Kupfervitriol enthält; hineintaucht eine cylindrisch gebogene, blank gescheuerte Kupferplatte; sie umschlieſst eine ebenfalls in die Kupferlösung eingesenkte, poröse, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Thonzelle, in welche wieder eine cylindrisch gebogene, amalgamirte Zinkplatte eingetaucht ist. Ein an der letzteren angelötheter Kupferstreifen *b* wird mit einem ähnlichen von dem Kupfercylinder des zweiten Gliedes hervorstehenden Streifen *a'*, oder nach Befinden mit dem Kupfer des ersten Elementes selbst unmittelbar metallisch verbunden. Während die Kette einfach oder mehrgliedrig geschlossen ist, löst sich das Zink auf Kosten der Schwefelsäure; der hierdurch frei werdende Wasserstoff verbindet sich mit einer proportionalen Menge des Radicals SO_4 des Kupfervitriols und metallisches Kupfer scheidet sich an der Kupferplatte ab. Beide Metallflächen sowie die Flüssigkeiten erhalten also ihre anfängliche Beschaffenheit wesentlich unverändert und der circulirende Strom bleibt constant. Um den Ursprungszustand auch hinsichtlich der chemischen Beschaffenheit der Flüssigkeiten möglichst dauernd zu erhalten, bringt man von Zeit zu Zeit Stücke von ungelöstem Kupfervitriol in das Glasgefäſs, oder selbst gleich von Anfang einen beträchtlichen Ueberschuss davon zu, der sich dann allmälig auflöst, nach Maaſsgabe als Kupfer metallisch ausgeschieden wird. Die dauernde Stärke des Stromes wird auch noch dadurch begünstigt, dass die von dem Kupfervitriol frei gewordene Schwefelsäure in die Thonzelle hinüber gezogen wird, während Kupfer- und Zinklösung durch die poröse Wand sich sehr langsam vermischen [1]).

---

[1]) Es ist bemerkenswerth, dass die Bewegung der Flüssigkeit zwischen den beiden durch die poröse Wand geschiedenen Abtheilungen des Behälters in der geschlossenen Kette derjenigen in der offenen Kette gerade entgegengesetzt ist. Im

Die Grove'sche oder constante Platinkette unterscheidet sich in der Durchschnittszeichnung nicht wesentlich von der vorhergehenden. Statt der Kupferlösung enthält das Glas Salpetersäure, je concentrirter desto besser, statt des Kupfers Platin. Der obere Rand der Platinplatte ist an einem Kupferringe angelöthet, welcher mittelst drei eingelötheter Stifte auf dem Rande des Glases ruht. Alles Uebrige wie vorher. Der durch Auflösung des Zinks freigewordene Wasserstoff oxydirt sich sogleich wieder auf Unkosten der Salpetersäure, wodurch die Platinplatte im ursprünglichen Zustande erhalten wird, so lange noch Salpetersäure in hinlänglicher Menge vorhanden ist.

Fig. 13.



Die Bunsen'sche oder constante Kohlenkette unterscheidet sich von der Grove'schen nur dadurch, dass statt des Platins ein hohler Kohlencylinder in die Salpetersäure eingesenkt wird. Derartige Cylinder (Fig. 13.) erhält man aus einem fein gepulverten Gemenge von völlig ausgeglühten Coaks mit möglichst backenden Steinkohlen, die in Formen von Eisenblech bei mäfsigem Kohlenfeuer zusammengeschmolzen und geglüht werden. Die so erhaltene sehr poröse Masse wird mit concentrirter Zuckerlösung getränkt, getrocknet und bis zum starken Weifsglühen erhitzt, wodurch sie eine grofse Festigkeit und elektrische Leitfähigkeit gewinnt. Die genauere cylindrische Form ertheilt man ihr auf der Drehbank. Der obere Rand des Kohlencylinders, so weit er über das Glas hervorragt (etwa 1 Zoll hoch), wird in Wachs getränkt, wodurch, ohne die Leitfähigkeit bemerkbar zu schwächen, das Eindringen der Salpetersäure bis an diesen Theil der Kohle gehindert wird. Näheres über die Zubereitung dieses Materials findet man in Pogg. Ann. Bd. 55. S. 265. Während des Gebrauches umschliefst den oberen Rand des Cylinders ein Kupferring, dessen Innenfläche durch Anziehen einer Schraube so stark wider die Kohle gedrückt wird, als erforderlich, um der Elektricität eine genügende Anzahl Uebergangspunkte zu bieten.

Die drei beschriebenen elektrischen Ketten haben jede ihre eigenthümlichen Vorzüge, sie übertreffen alle früher bekannten Formen der Volta'schen Säule nicht nur durch eine ungleich gröfsere Wirksamkeit, sondern auch und hauptsächlich dadurch, dass sie diese Kraft mehrere Stunden hindurch mit fast unveränderlicher Stärke beibehalten können; sie machen dadurch alle früher bekannten hydroelektrischen Combinationen ganz überflüssig.

Die Grove'sche und Bunsen'sche Kette zeigen unter Voraussetzung gleicher Dimensionen eine fast gleich grofse Wirksamkeit; die Kraft der Daniell'schen Kette ist unter derselben Voraussetzung beträchtlich geringer, der Leitungswiderstand bedeutend gröfser. Dagegen empfiehlt sich die Kupferkette durch ihre völlige Geruchlosigkeit während des Gebrauches sehr vortheilhaft vor den beiden anderen, welche, nachdem sie einige Zeit im Gange waren, salpetrige Säure in grofser Menge aushauchen. Da sich diese Säure aus der porösen Kohle nicht

---

letzteren Falle nämlich geht die Schwefelsäure der Thonzelle durch den gewöhnlichen Endosmose-Process zu dem Kupfervitriol, ohne durch eine verhältnissmäfsige Menge dieses letzteren ersetzt zu werden. Die Flüssigkeit sinkt daher in der Thonzelle. In der geschlossenen Kette dagegen tritt die durch Zersetzung des Kupfervitriols frei gewordene Schwefelsäure in die Thonzelle ein und vermehrt daher allmälig den flüssigen Inhalt derselben.

leicht entfernen lässt, so erfordert die Aufbewahrung nach dem Gebrauche ein besonderes, von anderen physikalischen Apparaten getrenntes Local [1]). Uebrigens eignet sich die Kohlenkette durch ihre grofse Wirksamkeit bei geringem Geldwerthe vorzugsweise zu gröfseren galvanischen Batterien.

Neuerdings hat Wheatstone [2]) eine Abänderung der Daniell-schen Kette empfohlen. Er lässt nämlich die verdünnte Schwefelsäure ganz weg und füllt die poröse Porzellanzelle mit flüssigem Zinkamalgam, in welches das Kupferende des nächstfolgenden Elementes eintaucht. Diese Kette mit einem langen Multiplicatordrahte, im Allgemeinen nach Einschaltung grofser Leitungswiderstände geprüft, zeigt sich sehr constant; sie ist aber unbrauchbar zur Hervorbringung starker und zugleich constanter Ströme.

Die Erfindung der constanten elektrischen Kette muss man Becquerel zuschreiben, weil es ihm zuerst gelungen ist, durch Anwendung von zwei durch eine poröse Wand getrennten Flüssigkeiten die Polarisation der eingetauchten Metallplatten zu vermeiden. Bei einer von ihm beschriebenen Kette befanden sich Salpetersäure und Aetzkali in zweien durch porösen Thon getrennten Zellen; in jede dieser Flüssigkeiten tauchte ein Platinstreifen, die beide je nach Erforderniss durch den Multiplicatordraht oder anderweitig verbunden wurden. Die Triebkraft dieses galvanischen Apparates ist zusammengesetzt aus der Summe der elektromotorischen Thätigkeiten an den Uebergangsflächen: des Platins zum Kali, des Kali's zur Säure, der Säure zum Platin, welche sämmtlich in gleichem Sinne wirksam sind. Diese Kette zeigt das Charakteristische, dass sich an dem in das Kali eingetauchten Platin Sauerstoff entwickelt, während der davon abgeschiedene Wasserstoff auf Kosten der Salpetersäure sogleich wieder oxydirt wird; sie bildet also gleichsam das Umgekehrte der Platin-Zink-Säure-Kette, in welcher sich der Wasserstoff des zersetzten Wassers gasförmig entwickelt, dagegen der Sauerstoff durch Oxydation des Zinks weggeschafft wird. Wie nun hier durch den Wasserstoff, so wird bei der Becquerel'schen Kette durch den Sauerstoff eine Polarisation, und folglich eine Abnahme der Stromkraft herbeigeführt. — Die Verbindung beider Systeme, nämlich Vertauschung des in das Kali eingesenkten Platins mit Zink, lag nahe, und so kam man zu einem Apparate, bei welchem die Polarisation ganz wegfiel.

Man hat lange Zeit gestritten, ob in galvanischen Ketten, gebildet aus einem Metalle und zwei Flüssigkeiten, der Sitz der elektrischen Kraft an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten oder nicht vielmehr an denjenigen des Metalls mit den flüssigen Körpern zu suchen sey. Gegenwärtig ist es aufser Zweifel gestellt, dass, ganz so wie schon Volta behauptet hat, die Anregung zu einem elektrischen Strom an den Berührungspunkten zweier beliebiger ungleichartiger, jedoch die Elektricität leitender Körper entsteht, mögen nun beide fest oder beide flüssig oder nur der eine fest, der andere flüssig seyn. Durch Combination von drei Flüssigkeiten, indem man z. B Filz- oder Pappscheiben damit

---

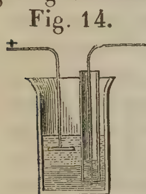
[1]) Wer ein Bunsen'sches Element nicht unterbrochen anwendet, thut am besten, den Kupferring nach dem Gebrauche jedesmal von dem Kohlencylinder zu lösen, letzteren aber bis zur völligen Ausziehung der Säure in einen Kübel mit Wasser zu setzen.

[2]) Pogg. Ann. LXII. 511.

befeuchtet, lassen sich sogar mehrfach zusammengesetzte Ketten bilden, deren elektromotorische Kraft gleich derjenigen der Volta'schen Säule mit der Anzahl der Paare zunimmt und mit Hülfe des gewöhnlichen Condensators gemessen werden kann [1]). Starke Ströme lassen sich jedoch mit solchen Ketten wegen der Unvermeidlichkeit eines grofsen Leitungswiderstandes selbst nicht vorübergehend erhalten. Wie man das Daseyn einer elektrischen Thätigkeit bei Berührung eines festen mit einem flüssigen Körper unabhängig von jedem fremden Einflusse prüfen könne, ist schon früher (s. Elektricität. S. 841.) gezeigt worden.

Die constanten elektrischen Ketten bieten das wirksamste Hülfsmittel zur Hervorbringung elektrochemischer Zersetzungen. Zur Wasserzersetzung in verdünnter Schwefelsäure genügt schon eine Kette, gebildet aus drei Platin- oder aus drei Kohlenelementen. Um mit einer constanten Kupferkette ebenso weit zu reichen, muss sie wenigstens aus sechs Gliedern bestehen. Aetzendes Kali oder Natron, geschmolzen oder im Zustande sehr concentrirter Lösungen, zersetzen sich gleichzeitig mit ihrem Wassergehalte unter der Einwirkung einer Batterie von 8 — 12 Kohlenelementen. Das gebildete alkalische Metall verbrennt aber gewöhnlich gleich wieder, so dass es schwierig ist, auch nur kleine Mengen davon aufzusammeln. Weit leichter lässt es sich im Zustande als Amalgam gewinnen. Man giefst zu dem Ende Quecksilber auf den Boden eines Glases, so dass die untere Mündung eines darin stehenden offenen Glasrohres (Fig. 14.) wenigstens einige Linien hoch damit überdeckt ist, und darüber die concentrirte alkalische Lösung. Ein an den negativen Pol ausgehender Platindraht wird durch das Rohr in das Quecksilber eingeführt, und ein ähnlicher Ausläufer des positiven Pols der Batterie mit der Oberfläche der Lösung in Berührung gesetzt. Die Zersetzung geht sogleich vor sich, wobei das Kalium von dem Quecksilber unter beträchtlicher Erhöhung der Temperatur aufgenommen wird und damit eine beim Erkalten erstarrende Masse bildet.

Fig. 14.



In den wässerigen Lösungen der Alkalien und alkalischen Salze, wenn man sie in die Zersetzungszelle bringt, findet zwar eine ähnliche Zerlegung Statt, nämlich Sauerstoff oder ein anderes einfaches oder zusammengesetztes Radical wird an dem positiven Pole, das alkalische Metall an dem negativen ausgeschieden; allein wegen der Leichtigkeit, womit sich diese Metalle auf Kosten des Wassers oxydiren, tritt die Zersetzung desselben sogleich ein, dergestalt, dass Sauerstoff und Wasserstoff entbunden wird und es zugleich den Anschein hat, als ob das Salz in Säure und Alkali wäre zerlegt worden.

Diejenigen Metalle, deren Verwandtschaft zu dem Sauerstoff des Wassers weniger mächtig ist, wie Zink, Blei, Kupfer, Silber u. a. m., werden aus ihren Lösungen regulinisch ausgefällt. Wenn diese Ausscheidung nicht zu rasch, und ohne gleichzeitige Wasserstoffentwickelung vor sich geht, so überzieht sich die negative Polplatte mit einer ganz gleichförmigen, zusammenhängenden Decke des ausgefällten Metalls. Hierauf beruht die Galvanoplastik (s. diesen Artikel).

Die chemischen Wirkungen der Volta'schen Säule sind bald nach der Erfindung derselben, die im Jahre 1800 bekannt wurde, fast gleich-

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXV. 1.

zeitig von mehreren Physikern beobachtet worden. Sie sind seitdem unausgesetzt ein Gegenstand der emsigsten Studien geblieben. Die Zersetzung des Wassers wurde gleichzeitig in England von Carlisle und in Deutschland von Ritter bemerkt. Im Jahre 1807 gelang es H. Davy, mit Hülfe kräftiger Säulen die Zerlegbarkeit der Alkalien zu beweisen. Die Batterie, die er dazu gebrauchte, bestand aus 150—200 Zink-Kupferpaaren, mit verdünnter Schwefelsäure geladen. Solche grofse Säulen, die man früher häufiger als jetzt anwandte, charakterisiren sich durch sehr kräftige physiologische Wirkungen. Zum Zwecke elektrolytischer Untersuchungen stehen sie einer Bunsen'schen constanten Kette von 16—20 Paaren weit nach.

Die chemische Wirksamkeit der galvanischen Kette und ihre magnetische Wirksamkeit stehen in einer festen und sehr einfachen Beziehung zu einander. Wenn in einer constanten Kette neben dem Galvanometer zugleich ein Voltameter (s. diesen Artikel) eingeschaltet wird, um aus den aufgefangenen Gasen die Menge des in einer gewissen Zeit zersetzten Wassers berechnen zu können; wenn man dann durch Hinzufügen oder Entfernen von Leitungswiderständen die Ablenkung der Nadel verändert, und für jede eingetretene Veränderung die Menge des in der Zeiteinheit, z. B. in einer Minute, zersetzten Wassers bestimmt; so findet man, dass beide Wirkungen immer gleichen Schritt mit einander halten, oder dass jede Veränderung der magnetisch ablenkenden Kraft von einer proportionalen Wasserzersetzung begleitet ist. Hat man also die einer gewissen Ablenkung der Nadel entsprechende Wasserzersetzung nur ein einziges Mal recht genau untersucht, so lässt sich für jede andere Ablenkung die ihr entsprechende Wasserzersetzung im Voraus berechnen. Das Galvanometer sey z. B. eine Tangentenboussole, bei welcher bekanntlich die Tangenten der Ablenkungswinkel sich wie die ablenkenden Kräfte verhalten, und man habe gefunden, dass in einer Secunde, und unter dem Einflusse der ablenkenden Kraft 1 ($1 = tng.\ 45^0$) a Grm. Wasser zersetzt werde, so ist die für einen beliebigen Ablenkungswinkel α in der Zeit t zersetzte Wassermenge $w = at\ tng.\ \alpha$.

Die Gröfse a ändert sich natürlich von einem galvanometrischen Instrumente zum anderen. Aber einmal für verschiedene Galvanometer ermittelt, sind dieselben eben dadurch unter einander vergleichbar gemacht.

Mit Hülfe eines Galvanometers, dessen Anzeigen auf die eben angedeutete Weise auf diejenigen des Voltameters zurückführbar sind, lässt sich die wasserzersetzende Kraft einer elektrischen Kette mit derselben Sicherheit und ungleich bequemer messen, als mit dem Voltameter. Der Gebrauch des ersteren Werkzeuges ist daher dem des letzteren in den meisten Fällen vorzuziehen. Das Umgekehrte, nämlich die Beurtheilung der magnetischen Kraft eines Stromes aus der Wasserzersetzung, ist nur selten ausführbar, weil bei schwachen Strömen die Gasentbindung nicht ausgiebig ist und weil durch Einschaltung des Voltameters allemal der Leitungswiderstand beträchtlich vergröfsert und dadurch die früher vorhandene Stromstärke vermindert wird.

Nur bei unbeständigen Strömen bleibt die Wasserzersetzung das einzige sichere Mittel, um die innerhalb einer gewissen Zeit zur Wir-

kung gekommene elektrisch-chemische Thätigkeit ihrem Gesammtausdrucke nach kennen zu lernen.

Wird das Voltameter nach und nach an verschiedenen Stellen einer constanten Kette eingeschaltet, von deren Unveränderlichkeit man fortdauernd durch die festen Ablenkungswinkel der Galvanometernadel die Gewissheit hat, so zeigt sich überall in gleichen Zeiten auch eine gleiche Wasserzersetzung.

Nöthigt man den Strom durch die Flüssigkeiten mehrerer Voltameter zu wandern, mögen diese nun unmittelbar oder in Zwischenräumen auf einander folgen, so wird zwar im Allgemeinen durch jeden neu hinzugefügten Zersetzungsapparat die Quantität der in jedem einzelnen stattfindenden Zersetzung vermindert; tritt aber überhaupt noch eine bemerkbare Gasentbindung ein, so ist sie gleich grofs in allen Messröhren. Dieses Gesetz bleibt wahr, ob die Zersetzungsstellen gleiche oder verschiedene Oberflächen bieten, ob es nur Drähte oder ob es Platten, ob die letzteren eben oder gebogen sind, ob sie parallel oder nicht parallel einander gegenüberstehen, ob sie die Richtung des Stromes winkelrecht oder schief durchschneiden, ob endlich die zwischen beiden Flächen befindliche flüssige Schicht eine gröfsere oder eine geringere Dicke besitzt. Die zersetzende Kraft des Stromes hat also auch das mit seiner magnetischen Kraft gemein, dass sie in einem jeden durch die Kette geführten Querschnitte eine gleiche Gröfse besitzt. Man kann das Voltameter sehr leicht in einen selbsständig wirksamen elektrischen Apparat, d. h. in eine Erzeugungszelle oder in einen Elektromotor verwandeln, wenn man die eine seiner Platinplatten mit einer amalgamirten Zinkplatte vertauscht. Füllt man mehrere solcher Apparate mit derselben Flüssigkeit, z. B. mit verdünnter Schwefelsäure, so werden sie, jeder für sich geschlossen, je nach der Gröfse und dem Abstande der Platten ungleiche Mengen von Wasserstoff an den Platinplatten entbinden. Verbindet man sie aber zu einer mehrgliedrigen Kette, so verschwinden diese Ungleichheiten und jede Zelle liefert gleich viel Gas. Wird eine für sich unwirksame Zelle, ein Voltameter, in die so gebildete Batterie mit eingeschlossen, so entwickelt sich darin, so lange die Kette geschlossen bleibt, ebenso viel Gas wie in jeder anderen Zelle.

Hat man die verschiedenen, zur Aufnahme der Zinkplatten bestimmten Zellen einer Batterie, sey sie constant oder inconstant, mit einer und derselben oder auch mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt, jedoch sämmtlich von der Beschaffenheit, dass während des Ruhezustandes die Zinkplatten nicht angegriffen werden können, z. B. mit verdünnter Schwefelsäure (100 Grm. Wasser auf 2,25 concentrirte Säure) oder mit schwefelsaurem Kali, oder wenn es eine constante Batterie ist, am besten mit schwefelsaurem Zink, so verliert während des Gebrauches jede Zinkplatte genau gleich viel von ihrem Gewichte und dieser Zinkverbrauch in jeder Zelle ist chemisch-proportional (ein Aequivalent) dem in dem Voltameter in gleicher Zeit entwickelten Wasserstoffe.

Wird der elektrische Strom durch das Voltameter und zugleich noch durch eine andere Zersetzungszelle geführt, die eine concentrirte Metallauflösung enthält; z. B. Zinkvitriol, oder Chlorzink, oder schwefelsaures Kupfer, oder salpetersaures Silber u. s. w., so entsteht an der elektronegativen Seite der Zelle ein Niederschlag dieses Metalls. Vorausgesetzt nun, dass die gewählte Auflösung rein war und dass mit der Metallauflösung nicht zugleich Wasserzersetzung eintrat, so verhält sich

die Gewichtsmenge des ausgeschiedenen Metalls zur Gewichtsmenge des im Voltameter entbundenen Wasserstoffs, wie das chemische Aequivalent des einen zu dem des anderen dieser Stoffe. Hatte sich aber an der Zersetzungsstelle eines dieser Metalle zugleich Wasserstoff entwickelt und war derselbe aufgefangen und gemessen worden, so findet man, dass die gleichzeitig ausgefällte Metallmenge dem Unterschiede der im Voltameter und in der anderen Zersetzungszelle entbundenen Wasserstoffmenge aequivalent ist. Wasserfreie Verbindungen im geschmolzenen Zustande, wie Chlorzinn, Chlorblei oder salpetersaures Silber in den Kreislauf des Stromes gebracht, werden gerade so wie wässerige Lösungen und nach demselben quantitativen Verhältnisse zerlegt. Im Allgemeinen also wird derjenige elektrische Strom, welcher die Elektrolyse von 1 Aequivalent Wasser zu bewirken vermag, in jeder anderen binär zusammengesetzten flüssigen Verbindung, welche er durchdringen kann, gleichfalls ein Aequivalent derselben zersetzen; oder anders ausgedrückt: die durch einen und denselben elektrischen Strom zerlegten Gewichtsmengen binärer Verbindungen (die elektrochemischen Aequivalente) verhalten sich wie die chemischen Aequivalente.

Die allgemeine Gültigkeit dieses merkwürdigen, zuerst von Faraday dargethanen und unter dem Namen des elektrolytischen bekannten Gesetzes liefert zugleich den kräftigsten Beweis, dass ein durch den Strom zersetzbarer Leiter nur so viel Elektricität durchlassen kann, als dem Quantum seiner Zersetzung entspricht; oder dass Leitungsfähigkeit und Zersetzbarkeit bei diesen Flüssigkeiten eins und dasselbe ist.

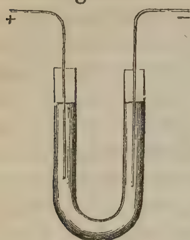
Da die elektrisch-chemische Zersetzung der Menge in Bewegung gesetzter Elektricität proportional seyn muss, so folgt von selbst, dass auch die magnetische Kraft des Stromes sich verhält wie die Menge des strömenden Fluidums. Stärke (Intensität) eines elektrischen Stromes ist daher ganz gleichbedeutend mit Menge (Quantität) bewegter Elektricität. Man wird es hiernach begreiflich finden, dass zu einer Zeit, da man mit den Eigenschaften des Galvanismus noch nicht so vertraut war wie jetzt, die damals häufig gebrauchten Ausdrücke: Quantität und Intensität des elektrischen Stromes, zu mancherlei Missverständnissen und Verwechslungen führen mussten.

Der reine Effect der elektrochemischen Zersetzung kann, je nach der besonderen Beschaffenheit der zersetzten Flüssigkeit und der in dieselbe eintauchenden Leiter, durch secundäre Einflüsse leicht getrübt werden, so dass es öfters den Anschein hat, wie wenn die Quantität der Zersetzung der Menge verwendeter Elektricität nicht äquivalent sey.

Enthält eine wässerige Lösung Verbindungen von analoger Zusammensetzung mit dem Wasser; Verbindungen elektronegativer Radicale mit Wasserstoff oder Metallen, so wird je nach der Gröfse der verwendbaren elektromotorischen Kraft bald nur die am leichtesten zersetzbare, bald werden mehrere zugleich zerlegt. Die verwendete Elektricität ist aber immer der Summe der stattgehabten Zersetzung äquivalent. Aus der Menge des aufgefangenen Wasserstoffs lässt sich daher in solchen Fällen kein sicherer Schluss ziehen auf die Menge der durchgegangenen Elektricität. Befindet sich z. B. in den verschiedenen Gefäfsen einer Volta'schen Bechersäule verdünnte Schwefelsäure, die in dem einen mehr, in dem anderen weniger, bereits mit Zinkvitriol oder auch mit

Spuren von Kupferlösung vermischt ist, so wird in denselben eine anscheinend ungleiche Zersetzung, nämlich eine ungleich starke Gasentwickelung eintreten. Nur alkalische Salze, deren Säuren nicht zugleich Oxydationsmittel sind, der Zersetzungsflüssigkeit beigemengt, lassen das Verhältniss des gebildeten Wasserstoffs zur Menge der in Bewegung gesetzten Elektricität ganz ungestört. Man muss annehmen, dass die alkalischen Metalle, wenn sie auch durch den Strom aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden, sich doch auf Unkosten des vorhandenen Wassers sogleich wieder oxydiren.

Fig. 15.



Von dieser Vorstellung ausgehend, erklärt man sich leicht den folgenden Versuch: Man bringe in ein doppelschenkliches Rohr, Fig. 15., eine neutrale Salzlösung, z. B schwefelsaures Kali, das mit Veilchensyrup blau gefärbt ist, und tauche in die Flüssigkeit des einen Schenkels einen von dem positiven Pole der Batterie, in den anderen Schenkel einen von dem negativen Pole ausgehenden Platindraht. Die Gasentwickelung wird alsbald vor sich gehen und nach kurzer Zeit wird man bemerken, dass die das positive Drahtende umgebende Flüssigkeit eine rothe, die das negative Drahtende umgebende Flüssigkeit eine grüne Farbe annimmt; zum Beweise, dass freie Säure und freies Kali entstanden ist. Das am negativen Pole ausgeschiedene Alkali und die am positiven Pole frei gewordene Säure lassen sich quantitativ ermitteln, wenn man den Zersetzungsapparat durch eine poröse Wand in zwei oder besser durch zwei poröse Wände in drei gesonderte Zellen abtheilt, die übrigens mit derselben Lösung eines Neutralsalzes angefüllt werden; in die vorderste Zelle taucht man dann die positive Polplatte, in die hinterste die negative. Die Menge der auf der elektropositiven Seite frei gewordenen Säure sowie das auf der negativen Seite frei gewordene Alkali lässt sich dann leicht bestimmen. Auf diese Weise hat Daniell gefunden, dass die Gewichtsmenge des zersetzten Salzes ein Aequivalent ist des in derselben Zelle gleichzeitig frei gewordenen Wasserstoffs, dessen Volum wieder dem während derselben Zeit und durch denselben Strom in einem Voltameter entbundenen Wasserstoffe gleichkommt. Wollte man nun annehmen, dass die Gasentwickelung von einer elektrischen Wasserzersetzung abstamme und dass derselbe Strom zugleich auch das Salz in Säure und Alkali zerlegt habe, so würde der Gesammtbetrag der Zersetzung noch einmal so viel betragen als sein Aequivalent an durchgegangener Elektricität. Es ist daher keine andere Erklärungsweise zulässig, als die, dass beide Zersetzungen secundärer Art waren, während die primäre darin bestanden hat, das Salz in Kalium und in das elektronegative Radical SO_4 zu zerlegen. Das elektrolytische Gesetz enthält somit den bündigsten Beweis für die Richtigkeit der zuerst von Davy aufgestellten und von Liebig verallgemeinerten Theorie der Wasserstoffsäuren.

Eine andere Art secundärer Erscheinungen, welche die Elektrolyse begleiten, beruht auf dem hohen Grade von Verbindungsfähigkeit, den die durch den Strom getrennten Bestandtheile einer Verbindung im Augenblicke ihrer Abscheidung besitzen; einer Fähigkait, die verloren geht, sobald sie in den gewöhnlichen unelektrischen Zustand zurückge-

treten sind. So giebt die elektrische Zersetzung sehr häufig Gelegenheit zur Bildung von Hyperoxyden, Doppelsalzen und anderen Verbindungen, bei welchen sich schwache Verwandtschaften geltend machen müssen und die nach den gewöhnlicheren Verfahrungsweisen des Chemikers oft nur schwer darzustellen sind.

Man setze zwei Platinstreifen, welche die Endpunkte einer Kette von mäfsiger elektromotorischer Kraft, z. B. eines einzigen Daniell'schen Elementes bilden, in eine Auflösung von Bleizucker, so wird das Bleisalz nicht elektrisch zerlegt. Man bemerkt aber an dem negativen Pole eine sehr langsame Gasentwickelung (Wasserstoffgas) und an dem positiven Pole bildet sich braunes Bleihyperoxyd, in welcher Form nach und nach alles Blei aus der Flüssigkeit abgeschieden wird. Hier war also unterstützt durch die Verbindungsfähigkeit des Sauerstoffs im Erzeugungszustande die Elektrolyse des Wassers durch eine Kraft bewirkt worden, die für sich nicht einmal das Bleisalz zersetzen konnte.

Auf ähnliche Weise und aus demselben Grunde setzt sich an dem positiven Pole Manganhyperoxyd ab, wenn die Flüssigkeit aufgelöstes Manganoxydul enthielt. Dies geschieht selbst bei Anwendung einer kräftigeren Kette und ohne dass sich metallischer Braunstein am negativen Pole zeigt. Die geringsten Spuren von Manganoxydul können auf diese Weise in einer Flüssigkeit bemerkbar gemacht werden.

Befindet sich in der Zersetzungszelle eisenfreier Kupfervitriol oder auch nur verdünnte Schwefelsäure, so entbindet sich an der positiven Platinplatte zugleich mit dem Sauerstoffgase ein flüchtiger Stoff von eigenthümlich säuerlichem, dem der salpetrigen Säure ähnelndem Geruche, jedoch in so geringer Menge, dass die Isolirung desselben sowie die nähere Erforschung seines Verhaltens grofse Schwierigkeiten bietet. Die Vermuthung, dass es eine höhere Oxydationsstufe des Wasserstoffs sey, ist indessen durch Untersuchungen von Fischer und neuere von Williamson fast aufser Zweifel gesetzt. Schönbein, der diesen Geruch zuerst bemerkte, nannte den Träger desselben Ozon; er glaubte, in seinem Ozon ein eigenthümliches Princip und zugleich die Ursache des Geruchs der aus Spitzen ausströmenden Reibungselektricität entdeckt zu haben. Gegenwärtig scheint er aber diese Vorstellung selbst wieder aufgegeben und die vorher erwähnte Ansicht über die Zusammensetzung des riechenden Stoffs adoptirt zu haben.

Wird die Zersetzungszelle durch eine poröse Wand in zwei Abtheilungen geschieden, die man beide mit Salmiaklösung anfüllt, so erhält man am negativen Pole Ammonium, das in Wasserstoff und Ammoniak zerfällt; am positiven Pole zeigt sich aber kein Chlor, sondern freie Salzsäure und Chlorstickstoff, das sich in gelben ölartigen Tropfen absetzt. Das durch die Elektrolyse ausgeschiedene Chlor hatte folglich dem Salmiak seinen Wasserstoff entzogen und Chlorstickstoff zurückgelassen. Da der Chlorstickstoff ein, wie bekannt, sehr leicht explodirender Körper ist, so erfordert die Anstellung dieses Versuches grofse Vorsicht. Er wird nach R. Böttger's Angabe ganz gefahrlos, wenn man auf die den positiven Pol umgebende Flüssigkeit eine dünne Schicht Terpenthinöl giebt; die verschwindenden kleinen Tröpfchen Chlorstickstoff, indem sie sich von der Polplatte erheben und mit dem Terpenthinöl in Berührung kommen, explodiren dann, bevor sie sich zu gröfseren, Gefahr drohenden Massen ansammeln können.

Wenn man den positiven Pol einer kräftigen Batterie mit einer Platte von englischem Gusseisen verbindet und diese in eine möglichst concentrirte Lösung von Aetzkali eintaucht (als negative Grenzfläche kann eine Platin- oder Eisenplatte verwandt werden), so scheidet sich an dem Gusseisen kein Sauerstoff ab, aber die Flüssigkeit in seiner Umgebung wird dunkelroth gefärbt durch die Bildung von eisensaurem Kali.

Besonders geeignet, um auf dem angedeuteten Wege chemische Verbindungen und zwar hauptsächlich solche hervorzubringen, die nur durch schwache Verwandtschaften gehalten sind, erscheinen nach Becquerel die langsam wirkenden galvanischen Ketten, welche aus zwei Flüssigkeiten mit einem Metalle gebildet werden. Mit Hülfe derartiger Combinationen hat Becquerel Metalloxyde, Schwefelmetalle, Chlormetalle und zahlreiche Doppelverbindungen im krystallisirten Zustande erhalten [1]).

In der geschlossenen elektrischen Kette kommen, wie aus der Darstellung ihres Verhaltens hervorgeht, drei Gröfsen vor, welche in wechselseitiger Abhängigkeit stehen: die elektromotorische Kraft, der Leitungswiderstand und die Menge in Bewegung gesetzter Elektricität. Unsere Aufgabe soll nun seyn, das Abhängigkeits-Verhältniss dieser drei Gröfsen auszumitteln und dadurch dem Experimentator das Mittel in die Hand zu geben, einen elektromotorischen Apparat im Voraus so zu berechnen, dass er eine bestimmte Wirksamkeit, z. B. eine verlangte Stärke der chemischen Zersetzung hervorbringen muss.

Angenommen, man habe die Stromstärke einer constanten galvanischen Kette mit dem Galvanometer gemessen und es werde Metalldraht, z. B. ein Kupferdraht von bekanntem Querschnitte eingeschaltet, so wird man finden, dass bei zunehmender Länge dieses Drahtes die Stromstärke sich vermindert, also der Leitungswiderstand zunimmt, und dass bei einer gewissen Länge (l) desselben nur noch die Hälfte der anfänglichen Stromkraft übrig bleibt. Mit Hülfe des Strom-Regulators (s. diesen Artikel) ist eine solche allmälige Verlängerung und überhaupt Veränderung der Länge des eingeschalteten Drahtes sehr leicht zu bewerkstelligen, ohne darum den Schluss der Kette nur einen Augenblick zu unterbrechen. Gesetzt, man fahre fort, Draht hinzuzufügen, bis die eingeschalteten Längen nach und nach l, $2l$, $3l$, $4l$ u. s. w. geworden sind, so wird man finden, dass die circulirende Elektricitätsmenge von ihrem anfänglichen Werthe folgeweise auf $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{5}$ u. s. w. vermindert worden ist. Die erste Drahtlänge l brachte die Stromstärke auf die Hälfte, die beiden folgenden gleichen Längen auf ein Viertel zurück; noch 4 weitere Längen l hinzugefügt würden nur ein Achtel übrig lassen u. s. f. Hieraus geht deutlich hervor, dass der Leitungswiderstand der Kette, nach Abzug des eingeschalteten Drahtes, demjenigen der Drahtlänge l gleichkommt, und dass die durch den Draht verursachte Verminderung des Stromes seiner Länge proportional ist. Ein Draht von bekannter Dicke und Länge, der denselben Leitungswiderstand ausübt wie eine galvanische Kette, mit allen ihren festen und flüssigen Bestandtheilen zusammmen-

---

[1]) Siehe sein Traité de l'électricité etc. T. III., auch Pogg. Ann. XVI. 306, und XVIII. 143.

genommen, giebt einen allgemein vergleichbaren Ausdruck des Widerstandes dieser Kette. Man nennt den so bezeichneten Widerstand den (in Draht) reducirten Leitungswiderstand. Zwischen demselben und der Stromstärke ergiebt sich nun folgende einfache Beziehung: Die Menge bewegter Elektricität verhält sich umgekehrt wie der reducirte Leitungswiderstand.

Sowie der Widerstand einer ganzen Säule mit dem eines Metalldrahtes vergleichbar ist, ebenso lässt sich auch der eines jeden einzelnen Elementes in Draht reduciren. Angenommen, diese Untersuchung sey mit mehreren Elementen von gleicher elektromotorischer Kraft, etwa mit constanten Bunsen'schen Elementen, bewerkstelligt worden, und man habe: r', r'', r''' etc. als reducirte Leitungswiderstände derselben gefunden; man verbinde eines dieser Elemente mit dem Galvanometer und schalte aufserdem noch einen ziemlich langen Draht ein; dann messe man die Stromstärke; ein zweites Element werde eingeschaltet, aber von dem Drahte die Länge r'' entfernt, so ist dadurch der gesammte reducirte Leitungswiderstand unverändert der frühere geblieben, aber die Stromstärke hat sich verdoppelt. Wird auch ein drittes Element in die Kette gebracht und dafür die Drahtlänge r''' entfernt, so ergiebt sich die dreifache Stromstärke u. s. w. Die Menge bewegter Elektricität steht also bei unverändertem Leitungswiderstande in geradem Verhältnisse zur elektromotorischen Kraft.

Bezeichnet man ganz allgemein die Menge des bewegten Fluidums, d. i. die Stromstärke mit Q, die gesammte Triebkraft einer Kette mit K, den Widerstand im ganzen Umfange derselben, ausgedrückt als Drahtlänge, mit R, so lässt sich hiernach die Beziehung der drei Gröfsen zu einander durch den folgenden einfachen Ausdruck darstellen:

$$Q = \frac{K}{R}$$

wobei diejenige Stromstärke, welche der Kraft Eins und der Drahtlänge Eins entspricht, ebenfalls als Einheit genommen wird.

Das in dieser Formel enthaltene Gesetz wird nach seinem Entdecker das Ohm'sche Gesetz genannt.

Es wird genügen, hier nur einige der wichtigsten Folgerungen hervorzuheben, welche sich für den Gebrauch der galvanischen Kette aus diesem Gesetze ableiten lassen.

Wenn mehrere einfache Ketten in gleicher Ordnung an einander gereihet werden, so steigt die elektromotorische Kraft. Mit der Vermehrung der Kettenglieder nimmt aber auch der Leitungswiderstand zu. Wenn nun die Zunahme des letzteren der der ersteren proportional ist, wenn z. B. die doppelt oder dreifach vergröfserte Kraft auch einen doppelten oder dreifachen Leitungswiderstand nach sich zieht, so wird nichts an Stromstärke gewonnen. Z. B. durch den dicken Ring einer Tangentenboussole wird man mittelst eines Dutzend hintereinandergesetzter Kohlenzink-Elemente nicht merklich mehr Elektricität treiben können, als schon ein einziges Element, das in gleicher Weise unmittelbar mit den Endpunkten der Boussole durch dicke Kupferstreifen oder Drähte verbunden ist, in Bewegung setzt.

Befinden sich dagegen in der Kette aufser den wirksamen Theilen derselben noch andere Bestandtheile, deren Leitungswiderstand in Betracht kommt, z. B. ein langer Draht, oder eine Zersetzungszelle, so

bewirkt eine Vermehrung der Kraft nicht zugleich einen proportionalen Zuwachs des Widerstandes. Die Kette sey z. B. aus n Elementen gebildet, r der reducirte Widerstand eines Elementes, ϱ der Widerstand sämmtlicher unwirksamer Theile; so ist $R = nr + \varrho$ und $Q = \frac{n K}{nr + \varrho}$. Die Stromstärke wird durch die vermehrte elektromotorische Kraft um so beträchtlicher zunehmen, je gröſser ϱ gegen nr. Wenn daher ϱ einen auſserordentlich groſsen Leitungswiderstand vorstellt, wenn die Elektricität z. B. eine elektro-telegraphische Drahtleitung oder destillirtes Wasser, oder eine andere sehr schlecht leitende Flüssigkeit durchdringen muss, so vermehrt sich die Stromstärke fast proportional mit der Anzahl erregender Paare.

Angenommen, der Leitungswiderstand einer Kette mit Einschluss des Galvanometers ist durch die experimentelle Untersuchung als Drahtlänge $= l$ bestimmt. Durch Hinzufügen eines zweiten Drahtes von der Länge und dem Querschnitte des reducirten vermindert sich die Stromstärke auf die Hälfte. Bildet man hierauf den Schlieſsungsbogen aus zwei neben einander liegenden Drähten derselben Art, und giebt jedem die Länge $2\,l$, so sinkt die Stromstärke ebenfalls auf die Hälfte des anfänglichen Werthes. Also zwei gleich dicke Drähte von doppelter Länge leiten zusammengenommen ebenso gut als ein Draht von derselben Dicke bei einfacher Länge. Auf dieselbe Art lässt sich beweisen, dass der Widerstand eines Drahtes von der Länge l dem von drei gleichartigen und gleichdicken, neben einander liegenden Drähten, deren jeder die Länge 3l besitzt, gleichkommt, und allgemein: dass der Widerstand gleichartiger Drähte ihrer Länge direct und ihrem Querschnitte (oder dem Quadrate ihrer Dicke) umgekehrt proportional ist.

Man kann hiernach den Widerstaud aller gleichartigen Metallstücke einer Kette auf eine Drahtlänge von dem Querschnitte Eins zurückführen, indem man die Länge jedes einzelnen Stückes durch dessen Querschnitt dividirt, und sämmtliche so erhaltene Quotienten addirt.

Dasselbe Gesetz gilt auch für die flüssigen Leiter. Doch muss man, um dies deutlich zu erkennen, zuvor den Einfluss der Polarisation beseitigt haben. Gesetzt, die Flüssigkeit befinde sich in einem länglichen viereckigen Troge, der aus festem Holze gefertigt seyn kann, aber in diesem Falle inwendig stark gefirnisst seyn muss, um das Eindringen der Flüssigkeit in das Holz möglichst zu verzögern. Auf diesem Troge ruhen zwei Brettstücke, von welchen das eine festsitzt, das andere verschiebbar ist. Sie sind bestimmt, die in die Flüssigkeit eintauchenden Metallplatten zu halten. Die letzteren werden bis auf den Boden eingesenkt und ihre Breite muss der des Troges gleich seyn, so dass sie den ganzen Querschnitt der flüssigen Schicht ausfüllen. Wenn man nun beide Platten mit den Endpunkten der galvanischen Kette verbindet, so bemerkt man bald, dass der Widerstand mit der Länge der zwischen den Platten befindlichen Lage Flüssigkeit zunimmt. Hatte man z B. einen langen Kupferdraht gleichzeitig mit der Kette eingeschlossen, durch dessen allmälige Herausnahme (mittelst des Stromregulators) jede durch andere Ursachen herbeigeführte Vermehrung des Leitungswiderstandes stets wieder ausgeglichen, also der Widerstand und folglich auch die Stromstärke auf dem anfänglichen Werthe erhalten wer-

den kann, so erfordert jede Vermehrung des Abstandes der eingetauchten Platten von einander eine Verminderung der Drahtlänge. Aber die zuerst eingeschaltete Lage Flüssigkeit, wenn sie auch nur einige Linien beträgt, bewirkt gewöhnlich eine auffallend gröfsere Verzögerung des Durchgangs der Elektricität, als jede folgende gleich dicke Schicht. Lässt man diese erste Lage, in welcher der Einfluss der Polarisation enthalten ist, z. B. die fünf ersten Linien, unberücksichtigt, so zeigt sich, dass für jede Längenzunahme des flüssigen Leiters eine proportionale Länge Draht aus der Kette herausgenommen werden muss, d. h. der Widerstand der flüssigen Säule verhält sich wie ihre Länge. Ebenso leicht lässt sich nun zeigen, dass er dem Querschnitte umgekehrt proportional ist. Durch Division des Querschnittes in die Länge kann man demnach auch den Leitungswiderstand der flüssigen Bestandtheile galvanischer Ketten auf die Länge einer Säule, die Eins zum Querschnitte hat, zurückführen.

Hierdurch ist nun ein höchst einfaches Mittel gegeben, das Leitungsvermögen fester und flüssiger Körper unter einander zu vergleichen. Um z. B. die Leitfähigkeit eines Metalldrahtes zu finden, wird ein Stück desselben von bekannter Länge und Dicke in die Kette eingeschlossen, und dafür so viel Kupferdraht herausgenommen, bis die Galvanometernadel ihren Standpunkt vor Einschaltung des zu prüfenden Drahtstückes wieder eingenommen hat. Das Verhältniss der reducirten Längen beider Drahtstücke, nämlich des eingeschalteten und des herausgenommenen, giebt das Verhältniss der Leitfähigkeit ihrer Masse. Auf diesem Wege hat man gefunden, die Leitfähigkeit des chemisch reinen Kupfers als Einheit genommen:

die eines Kupfers des Handels, mit einer Spur Eisen	0,8258
» » » » » mit einer Spur Nickel	0,6424
die des chemisch reinen Silbers	= 1,0480
die des Neusilbers	= 0,0845.

Die Leitungswiderstände verhalten sich umgekehrt wie die Leitungsfähigkeiten, und werden also gefunden, indem man mit jeder dieser Zahlen in 1 dividirt. Man findet:

den Widerstand des Kupfers	= 1	gesetzt
» » » eisenhaltigen Kupfers . .	= 1,211	
» » » nickelhaltigen	= 1,556	
» » » Silbers	= 0,954	
» » » Neusilbers	= 11,830.	

Aus dem Verhalten reibungs-elektrischer Ströme hat Riefs für die Leitungsfähigkeit der Metalle folgende Ergebnisse gewonnen:

Kupfer . .	100	Eisen .	17,7
Silber . .	148,7	Platin .	15,5
Gold . .	88,9	Zinn .	14,7
Cadmium .	38,4	Nickel .	13,2
Messing .	27,7	Blei . .	10,3
Palladium .	18,2	Neusilber	8,9.

Aus dem Widerstande, welchen magnet-elektrische Ströme in verschiedenen Metalldrähten erfuhren, leitete Lenz die folgenden Zahlen ab:

Kupfer	100	Blei	14,62
Silber	136,25	Platin	14,16
Gold	79,79	Antimon	8,87
Zinn	30,84	Wismuth	2,58
Messing	29,33	Quecksilber	4,66.
Eisen	17,74		

Horsford hat den Leitungswiderstand mehrerer Flüssigkeiten gemessen und mit dem des chemisch reinen Silbers verglichen. Er ist zu folgenden Zahlen gekommen:

Namen und Beschaffenheit der Flüssigkeit.	Leitungswiderstand, wenn der des chemisch reinen Silbers = 1.
Schwefelsäure von 1,10 spec. Gew.	938500
» » 1,15 » »	840500
» » 1,20 » »	696700
» » 1,24 » »	696700
» » 1,30 » »	696700
» » 1,40 » »	1023400
Kochsalzlös. 27,6 Grm. in 500 C.-C. Wasser	7157000
» 21,3 » » » » »	9542000
» 10,65 » » » » »	18460000
» 5,325 » » » » »	34110000
Chlorkaliumlös. 2,76 Grm. in 500 C.-C. W.	7168000
Kupfervitriollös. 100 C.-C. enthalten 15 Grm. $CuO . S O_3$	12058000
Dieselbe Salzmenge im doppelt. Volume Flüssigkeit	17490000
Zinkvitriollösung; 100 C.-C. enthalten 7,289 Grm. $ZnO . S O_3 + aq.$	23515000

Diese Angaben gelten für eine mittlere Temperatur von 18° C. Bei abnehmender Temperatur vermehrt sich der Leitungswiderstand flüssiger Körper sehr merklich. Genaue Erfahrungen über das Verhältniss dieser Abnahme fehlen bis jetzt.

Chemisch reines Wasser leitet ungefähr 169 millionenmal schlechter als das Silber.

Wenn irgend ein fester oder flüssiger Leiter *n* mal schlechter leitet als ein Kupferdraht von gleicher Länge und von gleichem Querschnitte, so kann man ihn mit einem Kupferdrahte von derselben Dicke aber n mal gröfserer Länge vergleichen. Auf diese Weise lassen sich die verschiedenartigsten Leiter, wenn ihr eigenthümlicher Leitungswiderstand bekannt ist, auf Kupferdraht zurückführen. Die reducirte Länge der ganzen galvanischen Kette kann also durch Rechnung bestimmt werden: indem die wirkliche Länge eines jeden einzelnen Bestandtheils durch seinen Querschnitt dividirt und dieser Quotient mit dem eigenthümlichen Leitungswiderstande des Stoffes multiplicirt wird, und indem man endlich alle so erhaltenen Einzeln-Sätze addirt. Es ist nun einleuchtend, dass je-

der Bestandtheil zu dem Gesammtwiderstande um so mehr beitragen muss, je gröſser seine reducirte Länge ist, und man kann leicht berechnen, wie groſs der Querschnitt einer Flüssigkeit bei gegebenem Abstande der einschlieſsenden Metallplatten seyn muss, wenn der Widerstand eine gewisse Gröſse nicht übersteigen soll. Die verdünnte Schwefelsäure z. B. leitet 600000 mal schlechter als das Kupfer. Eine Schwefelsäure-Schicht, die bei 5 Linien Dicke den Strom nicht mehr aufhalten soll als 1000 Linien Kupfer bei 1 Q.-L. Querschnitt, muss daher einen Querschnitt von $\frac{600000 \cdot 5}{1000} = 3000$ Q.-L. oder 1,7 Q.-Fuſs besitzen und von ebenso groſsen Platten begrenzt seyn. Der Zinkvitriol leitet je nach dem Grade seiner Concentration 15—30mal schlechter als die verdünnte Schwefelsäure; man begreift hiernach, warum die Wirksamkeit einer constanten Kette bei (erfahrungsmäſsig) unveränderter elektromotorischer Kraft so sehr merklich abnimmt, wenn die das Zink umgebende Schwefelsäure allmälig in Zinkvitriol umgewandelt wird.

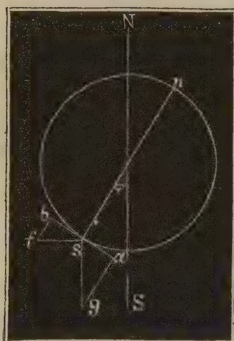
Hat man eine Anzahl constanter Elemente zur Verfügung, so lässt sich nunmehr auf dem Wege der Rechnung schon im Voraus bestimmen, wie viele genommen und in welcher Weise sie zusammengestellt werden müssen, um eines guten Erfolges gewiss zu seyn. Z. B. Kohlen-Zink-Paare von den Dimensionen, wie man sie gegenwärtig aus Marburg bezieht (5 Centimeter innere Weite des Kohlencylinders, bei 10 Cnt. Höhe des eingetauchten Theils), setzen dem Strome einen Widerstand entgegen, der im Innern eines jeden Elementes ungefähr dem eines Kupferdrahtes von 9 Meter Länge bei 1,5 Mmter. Durchmesser gleichkommt. Angenommen, der Strom soll durch eine Metallverbindung von 90 Meter reducirter Länge geführt werden; so wird die einfache Kette nur $^1/_{11}$ der Elektricitätsmenge durchzutreiben vermögen, welche sie überhaupt in Bewegung zu setzen im Stande ist. Eine Säule aus 10 Elementen zusammengesetzt, wird doch nur die Hälfte dieser Menge liefern können und selbst 20 Paare nur $^2/_3$. Durch die Vergröſserung der Säule von 10 auf 20 Paare würde also nur $^1/_6$ mehr gewonnen werden. 20 Paare können aber auch zu einer 10gliedrigen Kette geordnet werden, indem man je zwei Paare als Doppelpaare neben einander stellt, und dadurch den Leitungswiderstand im Innern desselben auf die Hälfte vermindert. Die so geordnete Säule setzt aber auch nur $^2/_3$ der Elektricitätsmenge in Bewegung, welche ein einziges Element bei unmittelbarer Schlieſsung liefern würde. Um die Menge 1 zu bekommen, würde man 40 Elemente zu einer 20gliedrigen oder 45 zu einer 15gliedrigen Kette zusammenstellen müssen. Um die Menge 2 zu gewinnen, würde man wenigstens 90 Elemente bedürfen und diese müssten zu einer 30gliedrigen Säule geordnet werden. Die nähere analytische Untersuchung dieser und ähnlicher Fragen lehrt, dass, um eine möglichst groſse Elektricitätsmenge in Bewegung zu setzen, die zur Verfügung gestellten Elemente zu einer zusammengesetzten Kette so geordnet werden müssen, dass der Widerstand im Innern des wirksamen Theils dem des Schlieſsungsbogens so nahe wie möglich kommt.

Sind in einer Kette Zersetzungszellen eingeschlossen, so muss auſser dem Leitungswiderstande der Flüssigkeit auch noch der der Polarisation in Rechnung genommen werden. Hierüber vergleiche man den Artikel Voltameter. *B.*

Galvanometer kann man eine jede Geräthschaft nennen, die dazu dient, die Anwesenheit elektrischer Ströme, durch ihre Einwirkung auf eine Magnetnadel, entweder blofs zu erkennen, oder auch um die Stärke dieser Ströme zu messen.

Durch einen geradlinigen starken Kupferdraht von etwa 1 Metre Länge, der horizontal längs der Ebene des magnetischen Meridians einer kleinen horizontal schwingenden Magnetnadel gerichtet ist, leite man einen elektrischen Strom von beständiger Stärke. Die Nadel wird aus ihrem Meridiane abgelenkt. Es sei *NS* (Fig. 16.) der Draht, *ns* die veränderte Stellung der Nadel, φ der Ablenkungswinkel. Die magnetische Kraft des Stromes wirkt auf die Pole *s* und *n* der Nadel in einer Richtung, senkrecht gegen die Ebene des magnetischen Meridians. Es bezeichne *fs* Richtung und Gröfse dieser Kraft, so ist $sb = fs . \cos \varphi$ der Theil davon, welcher den Pol *s* der Nadel zu drehen strebt. Die gegen denselben Punkt gerichtete Thätigkeit der erdmagnetischen Kraft sey *sg*, gleichlaufend mit *NS* und mit dem magnetischen Meridian, so ist $sa = sg \sin . \varphi$ ihre die Nadel richtende Seitenkraft; folglich für die Bedingung des Gleichgewichtes:

Fig. 16.



$$fs \cos . \varphi = sg \sin \varphi \text{ und } fs = \frac{\sin . \varphi}{\cos \varphi} sg = sg \operatorname{tng} . \varphi .$$

Für einen anderen Ablenkungswinkel φ' würde man ebenso finden, die zugehörige ablenkende Kraft $f's = sg \operatorname{tng} . \varphi'$ u. s. w.; d. h. die Tangenten der Ablenkungswinkel verhalten sich wie die Stromstärken, oder die ersteren können als ein relatives Maafs für die Gröfse der letzteren gelten.

Streng genommen gilt dieser Satz nur für Magnetnadeln von verschwindend geringer Länge. Erfahrungsmäfsig erhält man aber eine befriedigende Uebereinstimmung mit dem Ausdrucke desselben in allen Fällen, wo der kürzeste Abstand der Nadel von der Stromlinie wenigstens das 4—5fache ihrer halben Länge beträgt. Bei zunehmendem Abstande, aber unveränderter Stromstärke, vermindert sich die Abweichung der Nadel aus ihrer Ruhelage und man findet, dass die Tangenten der Ablenkungsbögen, folglich die ablenkenden Kräfte selbst, sich verhalten, umgekehrt wie die senkrechten Entfernungen des Mittelpunktes der Nadel vom Drahte [1]).

Diese einfachste Form einer galvanometrischen Vorrichtung ist von sehr beschränkter Brauchbarkeit, weil nur Ströme von bedeutender Stärke während ihres Durchganges durch den geraden Draht eine merk-

---

[1]) Dieses Gesetz bezieht sich auf die Gesammtwirkung des langen geradlinigen Drahtes auf die kleine Magnetnadel. Es lässt sich daraus beweisen, dass die Wirkung eines jeden Querschnittes des Drahtes, oder vielmehr eines jeden Stromelementes, dem Quadrate seines Abstandes vom Mittelpunkte der Nadel verkehrt, und dem Sinus des Winkels, den die Stromrichtung mit der geradlinigen Entfernung des Mittelpunktes der Nadel bildet, direct proportional, folglich für den Fall des kürzesten Abstandes ein Maximum sey.

liche Wirkung auf die Nadel hervorbringen können. Man hat daher, um die entfernteren Theile des Drahtes der Nadel näher und in eine mit Bezug auf ihre Wirksamkeit auf die letztere möglichst günstige Lage zu bringen, den Draht kreisförmig um den Mittelpunkt der Nadel herumgebogen. Alle Theile des Kreisstromes wirken mit gleicher Stärke und in gleicher Richtung auf die in seinem Mittelpunkte schwebende, immer als sehr klein vorausgesetzte Magnetnadel; die ablenkende Kraft verhält sich aber wie bei dem geraden Drahte, d. h. sie steht im geraden Verhältnisse der Tangente des Ablenkungsbogens der Nadel und im verkehrten des Halbmessers des Ringes [1]).

Das Galvanometer mit kreisförmigem Drahte hat den Namen Tangentenbussole erhalten. Es eignet sich vorzugsweise als Messwerkzeug für die constanten und kräftigen Ströme der Grove'schen, Bunsen'schen und Daniell'schen Kette. Der Ring kann je nach dem Grade der Empfindlichkeit, deren man bedarf, verschiedene Durchmesser erhalten, doch darf derselbe nie so klein werden, dass die Nadel mehr als $1/_5$ oder höchstens $1/_4$ desselben beträgt.

Ein höherer Grad der Empfindlichkeit kann dadurch erreicht werden, dass ein langer mit Seide umsponnener Kupferdraht zu mehreren kreisförmigen Windungen neben und über einander um den Mittelpunkt der Nadel herumgebogen wird. Da nämlich jeder Querschnitt eines vom Strome durchflossenen Drahtes eine gleiche magnetische Kraft ausübt, so ist einleuchtend, dass die Einwirkung auf die Nadel, obschon die Stromstärke an und für sich, z. B. die chemisch zersetzende Wirksamkeit, unverändert bleibt, gleichwohl zunehmen muss, verhältnissmäſsig mit der Anzahl gleich groſser Windungen, welche um die Nadel gehen. Ein solches zusammengesetztes Drahtgewinde wird daher ein elektromagnetischer Multiplicator genannt.

Die Figur 17 (auf folgender Seite) zeigt eine Tangentenbussole mit einfachem Ringe in $1/_6$ der natürlichen Gröſse.

---

[1]) Die Wirkung eines jeden einzelnen Ringelementes vermindert sich in demselben Verhältnisse, wie das Quadrat des Halbmessers zunimmt; die Anzahl wirksamer Elemente aber wächst proportional mit dem Halbmesser. Die Gesammtwirkung des Ringes muss folglich im einfachen, jedoch umgekehrten Verhältnisse der Gröſse seines Halbmessers stehen.

Fig. 17.

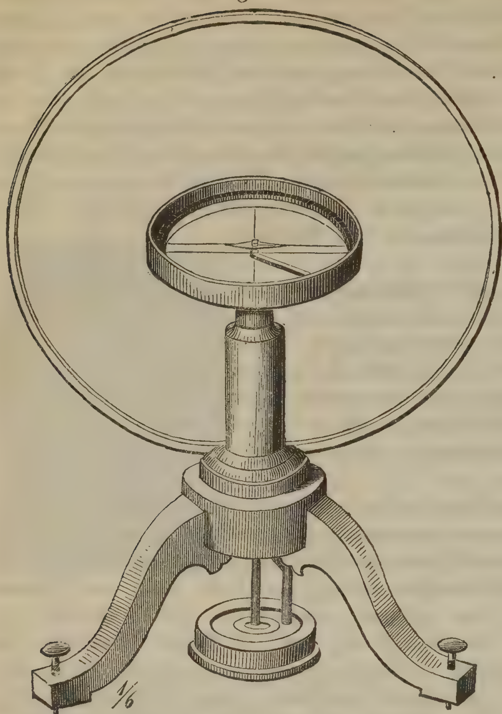
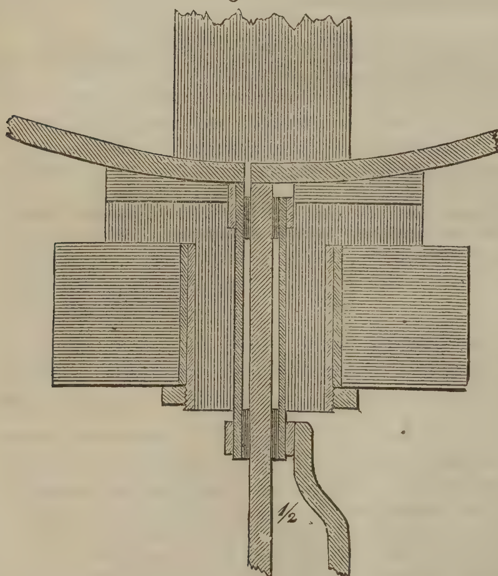


Fig. 18.



Der Strom geht durch einen grofsen und starken kupfernen Reif in der Ebene des magnetischen Meridians. Die Zuleitung geschieht durch einen langen, dicken, kupfernen Stiel, die Ableitung durch eine kupferne Röhre (siehe die Durchschnittszeichnung Fg.18), welche den Stiel umgiebt, ohne ihn zu berühren. Beide, das zuleitende und ableitende Ende, tauchen in Quecksilbernäpfe, möglichst weit unterhalb des Reifes so aufgestellt, dass sich derselbe um eine verticale durch seinen Mittelpunkt gehende Axe frei drehen lässt. Die Spitze, auf welcher die Magnetnadel ruht, ist entweder der Mittelpunkt selbst, oder befindet sich doch nahe dabei in der Axe des Ringes. Damit sich bei der Kleinheit der Nadel die Ablenkungsbögen dennoch mit genügender Schärfe beobachten lassen, pflegt man auf der Nadel einen Glasfaden von drei- bis vierfacher Länge zu befestigen, dessen Enden unmittelbar vor der Kreistheilung vorübergehen. Ein Spiegelstreifen, der unter dem Theilkreise auf der waagerechten Bodenfläche der Kapsel aufliegt, sichert während des Ablesens die

richtige Stellung des Auges. Vor dem Beginn eines Versuches dreht man den Reif um seine verticale Axe, bis die Nadel auf den Nullpunkt der Scala einspielt.

Da dieses Instrument vorzugsweise für das Messen starker Ströme, wie man deren z. B. zur Wasserzersetzung bedarf, berechnet ist, so hat man den Querschnitt des kreisförmigen Leiters so gewählt, dass er der bewegten Elektricität keinen merklichen Widerstand entgegensetzen kann. Die Breite des Reifes beträgt 5 Mm., die Dicke 7,5 Mm. auf 400 Millimeter Durchmesser. Die beiden Zuleitungsdrähte, welche die Verbindung mit dem Elektromotor vermitteln, erhalten am besten einen ebenso grofsen Querschnitt; sie sind mit Seidenband umwickelt und werden auf 1 Meter Länge dicht neben einander fortgeführt, damit ihre Wirkungen auf die Nadel sich wechselseitig aufheben. Die übrigen Theile der elektrischen Kette müssen wenigstens in 1 Meter Entfernung aufgestellt werden, weil man sonst eine Einwirkung derselben auf die Nadel zu befürchten hat.

Wenn der Ring oder das Multiplicatorgewinde, wie bei dem eben beschriebenen Apparate um seinen senkrechten Durchmesser drehbar ist, so kann die vergleichende Messung der Stromstärke auch nach einem anderen Principe bewerkstelligt werden, bei welchem die bisher gesetzte Bedingung einer Nadel, deren Länge höchstens $\frac{1}{4}$ vom Durchmesser des Ringes beträgt, nicht mehr wesentlich ist.

Die Magnetnadel, durch irgend welche Ursache aus ihrem Meridian gerückt, wird, wie schon oben gezeigt wurde, durch den Erdmagnetismus mit einer Kraft zurückgerufen, die dem Sinus des Ablenkungswinkels proportional ist. Die magnetische Kraft des Kreisstromes wirkt winkelrecht gegen die Ebene, welche er einschliefst und erreicht folglich ihren gröfsten Werth, wenn die magnetische Axe der Nadel selbst in dieser Ebene liegt oder doch gleichlaufend damit gestellt ist. Die Stärke der Abstofsung vermindert sich aber, je gröfsr der Winkel geworden ist, welchen die Nadel mit der Ebene des Ringes bildet. Lässt sich nun diese Ebene bei jeder Lage, in welche die Nadel übergeht, mit deren magnetischer Axe parallel stellen, so wird die ablenkende Kraft (immer eine und dieselbe Stromstärke vorausgesetzt) nicht nur fortdauernd ihren gröfsten, sondern auch einen unveränderlichen Werth behaupten. Man sieht nun leicht, dass diese Bedingung erreicht werden kann, wenn der gewundene Draht, durch welchen der Strom läuft, um den Mittelpunkt der Nadel und des Theilkreises drehbar und dadurch die Möglichkeit gegeben ist, den gestörten Parallelismus immer wieder herzustellen. Die Nadel kann in diesem Falle nicht eher zur Ruhe kommen, als bis die richtende Kraft des Erdmagnetismus sich mit der ganzen abstofsenden Kraft des Stromes in's Gleichgewicht gesetzt hat. Bei dem auf diese Weise eingerichteten oder benutzten Galvanometer giebt also der Sinus des Ablenkunswinkels das relative Mafs der magnetischen und mithin auch der chemisch zersetzenden Kraft des Stromes. Daher der Name Sinusbussole.

Soll das Galvanometer als Sinusbussole gebraucht werden, so stellt man die durch die Stromkraft abgelenkte Nadel durch Drehung des Drahtringes und des daran befestigten Theilkreises, zuerst wieder auf den Nullpunkt ein, dann unterbricht man den Strom, damit die Nadel in ihre anfängliche (die gewöhnliche) Ruhelage zurückkehren muss. Der

zwischen beiden Stellungen eingeschlossene Bogen giebt die Ablenkung, sein Sinus die ablenkende Kraft.

Wenn sich über der Theilung ein Zeiger anbringen lässt, der an der Drehung keinen Antheil nimmt, so erkennt man an der Zahl der Grade, welche während der Einstellung an der Spitze desselben vorübergegangen sind, unmittelbar die Gröfse des Ablenkungsbogens.

Mit der Sinusbussole können natürlich nur Ströme von Dauer und von beständiger Stärke gemessen werden. Auch ist das richtige Einstellen der Nadel immerhin zeitraubend, während bei der Tangentenbussole die Ablenkungsgröfse unmittelbar abgelesen wird und einen beständigen Strom von nur ganz kurzer Dauer erfordert. Dagegen hat die Sinusbussole den Vorzug voraus, dass eine blofse vergleichende Messung verschiedener Stromstärken nicht an ein bestimmtes Verhältniss des Durchmessers der Windungen zu der Länge der Nadel gebunden ist, dass man daher den Draht der Nadel weit näher bringen, dass man ihn sogar in Gestalt eines länglichen Rechtecks dicht über und unter der Nadel vorüberführen, also durch den geringen Abstand die Empfindlichkeit ungemein erhöhen kann, ohne dass dadurch das relative Verhältniss der magnetischen Wirksamkeit bei verschiedenen Stromstärken im Geringsten geändert wird [1]).

Die Fig. 19 zeigt ein solches als Sinusbussole brauchbares Galvanometer mit plattgedrücktem Multiplicatorgewinde.

Fig. 19.

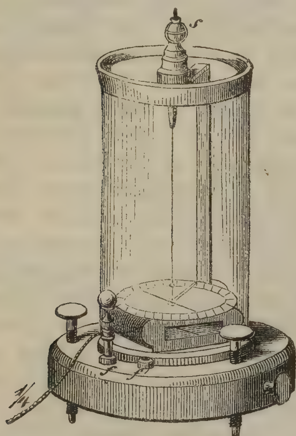
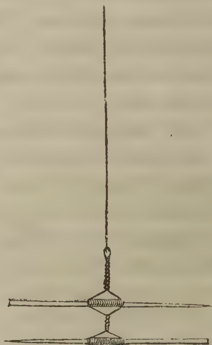


Fig. 20.



Eine magnetisirte Stahlnadel, 20 Linien lang, schwingt in der Mitte eines viereckigen Rahmens von Messing, von 16 Linien Breite, 23 Linien Länge und 3 Linien Höhe im Lichten; um dessen stark gefirnisste Kanten der Draht in möglichst gleichlaufenden Windungen neben oder nach Erforderniss auch in mehreren Lagen über einander gewikelt ist. In der Mitte des Rahmens ist zwischen den Windungen eine Lücke gelassen, gerade von genügender Weite, um die Nadel einlassen zu können. Die letztere ist, so wie die Fig. 20 andeutet, mit einem gleichlaufenden

[1]) Auch lassen sich die Anzeigen der Sinusbussole sehr leicht mit den bei unveränderter Stellung der Drahtwindungen erhaltenen Ausschlägen der Nadel ver-

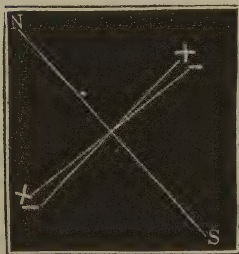
Zeiger (z. B. einem Glasfaden, der übrigens länger als die Nadel seyn darf) verbunden, der über den Windungen schwebt, und hängt an einem einzigen 4 Zoll langen Coconfaden. Auf dem erhöhten Rande des Rahmens ruht eine übersilberte Kupferscheibe von 1 Linie Dicke, worauf sich die Kreistheilung befindet. Diese Scheibe wird auf dem Rahmen zwischen Nadel und Zeiger eingeschoben, und ist zu dem Ende an der dem Nullpunkt gegenüber liegenden Seite mit einem vom Rande bis zur Mitte reichenden Einschnitt versehen.

Um das Instrument vor Staub zu schützen, wird eine Glasglocke darüber gedeckt, aus welcher nur der Schraubenkopf *s* hervorragt, mittelst dessen der Aufhängepunkt des Fadens etwas gehoben oder gesenkt, oder auch während des Transportes die Nadel ganz in Ruhe gesetzt werden kann.

Die Unterlage des Rahmens, worauf zugleich der Träger der Nadel und die Glasglocke sitzt, lässt sich vermittelst eines Getriebes und einer in die Zähne desselben eingreifenden Schraube ohne Ende, deren Handgriff seitwärts am Fuſse des Instrumentes hervorsteht, um eine verticale Axe drehen. Die Enden des Drahtgewindes sind an den beiden, durch Elfenbeinhülsen von dem Gestelle und von einander isolirten Schlüsseln *f* und *f'* angelöthet; in diese werden entsprechende, mit den Polen des Elektromotors verbundene Stifte eingeschoben, so oft das Instrument in Thätigkeit gesetzt werden soll.

Nobili hat die Empfindlichkeit dieses Galvanometers dadurch auſserordentlich erhöht, dass er zwei gleich starke Magnetnadeln mit entgegengesetzt gerichteten Polen über einander, so wie Fig. 20 zeigt, verband. Die eine befindet sich zwischen den Windungen, die andere darüber, so dass der Strom auf beide in gleichem Sinne wirken muss. Die obere dient zugleich als Zeiger. Es ist klar, dass eine solche Doppelnadel unter dem Einfluss des Erdmagnetismus allein, eine um so geringere Richtkraft besitzt, je geringer der Unterschied der magnetischen Kräfte beider Nadeln und je genauer gleichlaufend ihre Axen gestellt sind. Wenn sie sich, so wie es allerdings gewöhnlich der Fall ist, in einem spitzen Winkel durchkreuzen, so nehmen sie, sobald sie ungefähr gleich stark magnetisirt sind, eine Stellung nahe zu winkelrecht gegen den magnetischen Meridian (siehe Fig. 21).

Fig. 21.



Das Galvanometer mit astatischer oder Doppelnadel ist der empfindlichste Anzeiger elektrischer Ströme. Sein Gebrauch als Messwerkzeug ist nur so lange zulässig, als man durch vergleichende Versuche mittelst eines constanten Stromes stets die Gewissheit hat, dass für eine Reihe von Versuchen, deren Ergebnisse auf einander bezogen werden sollen, die Richtkraft des astatischen Systems unverändert geblieben ist. Zuweilen wird man finden, dass eine Aenderung eingetreten ist, zumal wenn die Doppelnadel dem Einflusse starker Ströme, durch welche sie mit Heftigkeit herumgeschleudert wurde, ausgesetzt war.

B.

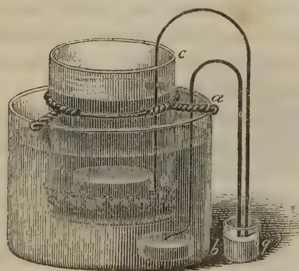
---

gleichen; und wenn eine solche Vergleichung ein für allemal, für die verschiedenen Ablenkungsbögen bewerkstelligt ist, so lässt sich das Instrument für die Folge mit derselben Bequemlichkeit wie die Tangentenbussole gebrauchen.

Galvanoplastik. Durch elektrochemische Zersetzung der Auflösungen von Metallsalzen lassen sich die aufgelösten Metalle auf einer metallischen Oberfläche im regulinischen Zustande abscheiden. Je länger dieser Process dauert, desto dicker wird die Schicht des galvanisch gefällten Metalles. Die praktische Anwendung dieses Processes bezweckt, entweder nur einen Ueberzug metallischer Gegenstände mit edlen Metallen hervorzubringen, wie dies bei der galvanischen Vergoldung und Versilberung stattfindet, oder durch eine länger fortgesetzte Operation das abgeschiedene Metall (gewöhnlich Kupfer) zu einer solchen Dicke anwachsen zu lassen, dass dasselbe von den Rändern der metallischen Form, auf welcher die Abscheidung erfolgt, abgefeilt und sodann als galvanoplastischer Abdruck losgetrennt werden kann. Derselbe enthält alle Verschiedenheiten der Oberfläche des Originales im verkehrten Sinne abgebildet, d. h. alle auf der Oberfläche der Form befindlichen Erhabenheiten als Vertiefungen und umgekehrt ebenso, wie dies bei einem Abdruck eines Stempels in Siegelwachs stattfindet. Wenn schon im Jahre 1830 Wach bei der Darstellung fester Metallvegetationen der Erfindung der Galvanoplastik ziemlich nahe gewesen, so ist es doch erst im J. 1839 Jacobi in Petersburg offenbar in Folge einer genauen Beobachtung des bei der Daniell'schen constanten Batterie stattfindenden Processes gelungen, von derselben eine technische Anwendung abzuleiten. Wird auch gleichzeitig von Spencer in England die Ehre der Erfindung der Galvanoplastik beansprucht, so lässt sich doch nicht läugnen, dass dieselbe durch Jacobi in einer vollendeteren Gestaltung der Welt bekannt wurde. De la Rive in Genf dagegen gebührt die Entdeckung der galvanischen Vergoldung und Versilberung auf Grundlage des Bequerel'schen Zersetzungsapparates, welche Erfindung alsobald von Elkington, Ruolz, Bequerel und Smee als eine der Galvanoplastik so nahe verwandte Kunst gepflegt und entwickelt wurde.

Die einfachste Vorrichtung zur Erzeugung von elektrochemischen Metallabscheidungen im Allgemeinen ist der nebenan abgebildete Apparat, welcher eigentlich nur eine abgeänderte Bequerel'sche Erregungszelle darstellt. *ab* ist ein oben offenes, etwa 6 — 8 Zoll im Durchmesser haltendes Glasgefäſs. In dieses hängt ein zweites engeres Glasgefäſs *cd* von oben hinein, welches unten mit einer Thierblase oder mit Pergament zugebunden ist. Etwas über der Mitte ist um dieses engere Glasgefäſs ein Draht fest herumgewunden, der in drei Armen ausläuft, welche auf dem Rande des äuſseren Glasgefäſses aufliegend das innere tragen, so dass die Blase noch 2 Zoll hoch über dem Boden des gröſseren Gefäſses sich befindet. Das innere Gefäſs wird mit sehr verdünnter Schwefelsäure, das äuſsere mit der Metallauflösung gefüllt, aus welcher das Metall abgeschieden werden soll. In dem inneren Gefäſse ruht auf einem Kreuze von Holzstäbchen ein Zinkblock, an den ein Kupferdraht gelöthet ist, welcher in ein Quecksilbernäpfchen *q* eintaucht. Ein zweiter Draht taucht mit einem Ende ebenfalls in das Näpfchen *q*, mit dem anderen

Fig. 21.



Ende steht er aber mit der in der Metalllösung befindlichen Form in metallischer Berührung.

Die Metallauflösung, welche zur galvanischen Vergoldung oder Versilberung angewendet wird, besteht gewöhnlich aus einer Auflösung von Goldoxyd oder Silberchlorid in Cyankaliumlösung, für die Darstellung galvanoplastischer Abdrücke aber aus einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd (Kupfervitriol).

In Beziehung auf letztere Auflösung verdient bemerkt zu werden, dass die metallische Form — auch Modell genannt, aus keinem Metall bestehen darf, welches an und für sich von der Kupfervitriollösung angegriffen wird, wie dies bei Modellen aus Eisen, Zink und Zinn stattfinden würde. Ja selbst Metalllegirungen, welche eines dieser Metalle in einem bedeutenden Verhältnisse enthalten, wie z. B. Neusilber, Spiegelbronce, Britannia-Metall u. a. m., müssen, bevor sie als galvanoplastische Modelle benutzt werden, vorher mit einem dichten Ueberzuge von galvanisch gefälltem Silber versehen werden, um einerseits der chemischen Einwirkung der Kupfervitriollösung zu widerstehen, andererseits die Ablösung des galvanoplastischen Abdruckes, welcher an den Oberflächen dieser Metallmischungen ebenso wie auf Modellen von Kupfer und Messing sehr fest anhaftet, zu erleichtern.

Modelle aus Kupfer und Messing bedürfen behufs der leichteren Ablösung des galvanischen Abdruckes vorher blofs einer schwachen Versilberung auf nassem Wege. Zu diesem Zwecke wird das Modell zuerst mit einer Bürste mittelst Triepel von aller Unreinigkeit und Fettigkeit befreit, sodann mittelst eines Leinwandbäuschchens mit einer verdünnten Auflösung von Chlorsilber in Cyankaliumlösung benetzt, bis die ganze Oberfläche desselben mit einer dünnen Silberschicht versehen ist, hierauf mit reinem Wasser abgespült und sogleich in den galvanoplastischen Apparat eingelegt.

Es ist zweckmäfsig, den in die Kupfervitriollösung tauchenden Draht an eine runde, den Boden des Gefäfses *a b* bedeckende Kupferplatte anzulöthen, da dann auf dieser Platte mehrere Modelle zu gleicher Zeit dem galvanoplastischen Processe ausgesetzt seyn können. Der Ablagerung von Kupfervegetationen auf dem Kupferdraht lässt sich dadurch leicht vorbeugen, dass man denselben mit bandförmigen Kautschukstreifen, welche durch Erwärmen dehnbar und klebrig gemacht sind, dicht umwickelt.

Der Vorgang in diesem Apparate ist folgender: Aus der schwefelsauren Kupferoxydlösung setzt sich das Kupfer im regulinischen Zustande auf die Kupferplatte und die darauf liegenden Modelle ab, während die Schwefelsäure durch die Thierblase dringt, und vom Zink eine dem niedergeschlagenen Kupfer äquivalente Menge auflöst. Es wird dadurch der Kupfervitriollösung immer mehr Kupfer entzogen, weshalb alle Tage der Apparat mit frisch gesättigter Kupfervitriollösung gefüllt werden muss. Ebenso muss die sich im inneren Gefäfse bildende Zinkvitriollösung täglich durch frisches Wasser ersetzt werden, welches mit einigen Tropfen Schwefelsäure schwach angesäuert wird, um den Process einzuleiten. Dieser Austausch der Metalle in der schwefelsauren Auflösung findet jedoch nur dann Statt, wenn der Zinkblock mittelst des an ihm angelötheten Drahtes und des im Näpfchen *q* befindlichen Quecksilbers mit dem von der Kupferplatte ausgehenden Drahte in metallischer Verbindung steht, wodurch dem elektrischen Strome eine metallische Bahn dargeboten wird. Wenn man diese beiden Drähte mit einer galvani-

schen Boussole in Verbindung bringt, so dass statt des Quecksilbers ein kurzer Draht, welcher über eine Magnetnadel hinläuft, die Verbindung der beiden Poldrähte vermittelt, so bemerkt man an der Ablenkung der Magnetnadel die Stärke des in dem galvanoplastischen Apparate entstandenen elektrischen Stromes.

Es giebt eine solche Boussole bei jedem galvanoplastischen Apparate durch die Gröſse der Ablenkung nicht nur die Stärke des elektrischen Stromes an, sondern ertheilt dadurch auch unmittelbar über den Gang des galvanoplastischen Processes den besten Aufschluss; sie ist daher besonders für Ungeübte eine nothwendige Beigabe.

An dem Apparate selbst lassen sich manche der Uebelstände, welche den galvanoplastischen Process stören, z. B. zu starke Verdünnung der Kupfervitriollösung, an der lichteren Farbe derselben leicht erkennen. Auſserdem ist es wesentlich, die Enden der Drähte, welche entweder in das Quecksilbernäpfchen tauchen oder mit der Boussole verbunden sind, stets blank geputzt zu erhalten, damit die metallische Verbindung gesichert sey.

Zur Erhaltung eines gleichförmigen Ganges trägt ferner die Amalgamirung des Zinkblockes wesentlich bei. Dies geschieht am einfachsten dadurch, dass man denselben einige Augenblicke in Salzsäure eintaucht, alsdann einige Tropfen Quecksilber darauf fallen lässt, und dieselben mittelst einer Bürste auf der ganzen Oberfläche verbreitet.

Der regelmäſsige Verlauf der galvanoplastischen Abscheidung des Kupfers lässt sich auſserdem schon durch die Farbe, welche schön fleischroth seyn soll und einen leichten krystallinischen Schimmer besitzen muss, erkennen. Wenn die Farbe ziegelroth wird, so ist dies ein Zeichen, dass die Kupfervitriollösung anfängt entsättigt zu werden, worauf, wenn der Process ohne frische Füllung fortgesetzt wird, alsbald ein braunschwarzer schlammiger Absatz von Kupfer erfolgt, unter allmäliger Entfärbung der Kupfervitriollösung.

Bei Anwendung einer ganz gesättigten Kupfervitriollösung ist die galvanische Abscheidung des Kupfers vorzüglich im Anfange sehr langsam, besonders bei niederer Temperatur. Das gefällte Kupfer ist dann auch missfarbig und setzt sich mehr in breiten Blättchen ab, mit einem beinahe glimmerähnlichen Schiller. Man kann diesem Uebelstande leicht durch Verdünnung mit Wasser und auch durch Ansäuerung mit etwas Schwefelsäure abhelfen, wodurch die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit wesentlich vermehrt wird. Die Anwendung einer filtrirten Auflösung ist deshalb zu empfehlen, weil sonst alle in der Flüssigkeit befindlichen Unreinigkeiten sich auf den Modellen absetzen, darin einwachsen und dadurch die Entstehung warzenförmiger Erhabenheiten veranlassen, was besonders dann leicht stattfindet, wenn sich die Abscheidung in raschem Gange befindet. Da der galvanoplastische Process sehr viel von der Entfernung der Kupferfläche von der Zinkfläche abhängt und zwar in dem Verhältniss der Annäherung zunimmt, so ziehen alle der Zinkplatte näher stehenden Theile mehr Kupfer an sich, als die entfernteren, wodurch die rasche Zunahme der warzenförmigen Erhabenheiten leicht erklärlich wird. Oefteres Abfeilen derselben begünstigt sehr die Ausgleichung der Abscheidung. Was den Abstand der Zinkfläche von der Kupferfläche anbelangt, so ist bei dem beschriebenen Apparate so wie bei dem folgenden stets darauf zu sehen, dass dieser Abstand wenigstens 2 — 3 Zolle betrage. Besonders bei Anwendung halbrunder Formen lässt sich

das unverhältnissmäſsige Anwachsen der Kupferschicht auf den erhabenern Stellen nur durch einen gröſseren Abstand der Zinkplatte einigermaſsen ausgleichen.

Für gröſsere Gegenstände, namentlich zur Erzeugung von galvanoplasti-

Fig. 22.

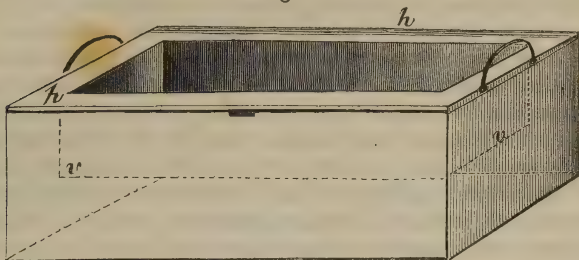
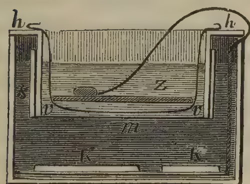


Fig. 23.



schen Kupferplatten wendet man statt der Glasgefäſse flache Holzkasten an (Fig. 22), welche eine Art Einsatzrahmen enthalten, der in seiner horizontalen oberen Beflächung *h*, *h* auf dem Rande des Kastens aufsitzt und denselben bedeckt, in seinem eingesenkten Theile *v*, *v* aber bis beinahe in die Mitte des Kastens hinabreicht und durch eine Pergamenthaut oder ein Fell von lohgarem Kalbleder *m* einen Boden erhält. Diese Haut wird an der äuſseren Fläche des Rahmens hinaufgeschlagen, an den Ecken eingefaltet, wie das Emballagepapier eines Bücherpaketes, und mittelst Holzleisten an dem Rahmen befestigt. Zur festen Ueberspannung muss das Fell im nassen Zustande aufgespannt werden. Alle Theile des Apparates sind aus trockenem Holze verfertigt, die Falze schon bei der Zusammenfügung mit Asphalt zusammengekittet und alle hölzerne Bestandtheile mit heiſsem Asphaltfirniss eingelassen.

Es ist ersichtlich, dass dieser Apparat dem erst beschriebenen vollkommen entspricht, nur dass die Form desselben verändert ist. Der Einsatzrahmen, welcher mit dem Pergamente oder Leder abgeschlossen ist, bildet die Zinkabtheilung, der Holztrog selbst die Kupferabtheilung. Es wird derselbe bis nahe zur Hälfte mit Kupfervitriollösung von 27 bis 30⁰ Beaumè gefüllt und auf den Boden eine denselben beinahe bedeckende Kupferplatte eingelegt, welche als Unterlage der zu kopirenden Platten dient. Von der Kupferplatte geht ein angenieteter bandförmiger Kupferstreifen in die Höhe, welcher, so weit ihn die Flüssigkeit benetzen kann, in Wachstuch sorgfältig eingewickelt ist, um zu verhindern, dass sich an denselben Kupfer absetze. An den freien Enden des ungefähr 2 Schuh langen Streifens ist ein Bleiklötzchen angegossen, welches in die obere Abtheilung auf die Zinkplatte aufgesetzt wird und dadurch die Leitung von der Kupferplatte zur Zinkplatte auf eine einfache und sichere Weise bewerkstelligt.

Die Zinkplatte *z*, welche in ein Leinentuch eingewickelt ist [1]), wird

---

[1]) Diese Vorsicht ist deshalb empfehlenswerth, weil dadurch der an der Zinkplatte sich bildende Metallschlamm verhindert wird, auf der thierischen Mem-

auf brückenförmig gebogenen Drähten in die Trommel horizontal eingelegt und die Trommel selbst mit Wasser gefüllt, welches mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist. Bei diesen Apparaten ist auch die Einrichtung getroffen, dass der Rahmen im Verhältniss zum Troge auf jeder Seite $1\frac{1}{2}$ Zoll kleiner ist, wodurch bei Einsenkung des Rahmens der Kupfervitriollösung ein Steigeraum *s* gegeben ist, um sich mit der Flüssigkeit im Rahmen in gleiches Niveau setzen zu können.

In dieser Art sind die Apparate zur Copirung sowohl gravirter als glatter Kupferplatten in dem durch seine Leistungen in diesem Fache renommirten galvanoplastischen Institute des Fr. Theyer in Wien eingerichtet, und zwar in verschiedenen Gröfsen von 2 bis 10 W. Quadratfufs Oberfläche und einer Höhe von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Wiener Fufs. Jeder Apparat wird täglich gereinigt. Die Zinkplatte wird durch Abbürsten im fliefsenden Wasser von dem darauf abgesetzten Schlamme gesäubert, ebenso die umhüllende Leinwand umgewendet und in Wasser gereinigt, sodann die Zinkvitriollösung mittelst eines Hebers abgelassen, und endlich der Rahmen ausgehoben. Die Kupferplatten werden nun einzeln herausgenommen, mit einer Feile von allen Knötchen und Warzen sorgfältig befreit, sodann in einer flachen hölzernen Tasse unter schwach angesäuertem Wasser so lange aufbewahrt, bis die Kupfervitriollösung abgelassen und mit frisch gesättigter und filtrirter Auflösung ersetzt ist, worauf die Platten wieder eingelegt, der Rahmen aufgesetzt, die Zinkplatte eingehängt und mit frischem Wasser übergossen wird, welches vorher mit sehr wenig Schwefelsäure angesäuert ist, wozu man auf 1 Maafs Wasser ungefähr 1 Loth engl. Schwefelsäure rechnet.

Die Sättigung der abgelassenen Kupfervitriollösung erfolgt in eigenen Bottichen, in welche Haarsiebtrommeln eingehängt werden, die mit Kupfervitriolkrystallen gefüllt sind. Nach 3 — 4 Stunden wird die gesättigte Lauge aus diesen Bottichen durch Filtrirbeutel aus Filz in untergestellte Gefäfse abgelassen und zur neuen Füllung der Apparate für den nächsten Tag aufbewahrt.

Eine andere Einrichtung besitzen die von Jacobi angewandten Apparate mit senkrechter poröser Scheidewand. Sie bestehen aus tiefen

Fig. 24.

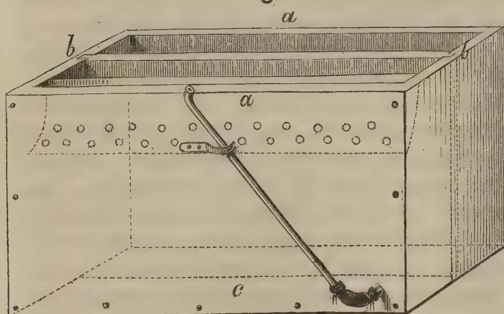
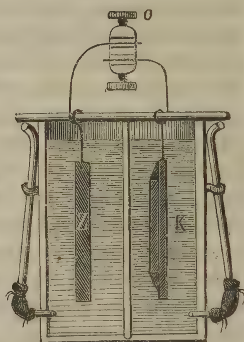


Fig. 25.



brane sich abzusetzen und dadurch zu Kupfervegetationen Veranlassung zu geben, welche bald die Membrane durchwachsen und am Ende unbrauchbar machen.

parallelepipedischen Kasten von Porcellan oder gefirnisstem Holz, welche durch eine senkrechte sorgfältig eingekittete Scheidewand in zwei Abtheilungen getheilt sind. Die Scheidewand ist entweder eine Platte von schwach gebranntem unglasirten Thon oder Porcellan oder auch eine gegossene Gypsplatte oder eine Tafel von Lindenholz, welches vorher einige Zeit in verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt wurde.

Das Einkitten der porösen Platte geschieht gewöhnlich gleich bei der Zusammenfügung des hölzernen Kastens, welcher in seinen einzelnen Theilen bereits mit Kopalfirniss sorgfältig wasserdicht gemacht worden ist. Zur Aufnahme der porösen Platte enthalten der Bodentheil *c* und die beiden Seitentheile *bb* eine Nute, in welche, nachdem die Seitentheile an den Bodentheil eingefalzt und eingekittet sind, die Platte eingeschoben und mittelst eines heifsen Eisens mit einem Kitte eingekittet wird, welchen man durch Zusammenschmelzen von 5 Pfund Kolophonium, 1 Pfd. Bienenwachs, 1 Pfd. feingepulverten Kolkothar und 2 Esslöffel voll Gypsmehl bereitet.

Vor dem Einsetzen der Platte muss dieselbe noch an allen vier Kanten ihrer Länge nach in geschmolzenes Bienenwachs getaucht werden, so dass das flüssige Wachs auf jeder Kante $1/2$ Zoll tief in die Thonplatte eindringt. Es haftet dadurch der Kitt inniger an der Thonplatte, und auf der oberen freistehenden Kante verhindert das Wachs die Bildung von Salzinkrustationen, welche sonst die Thonplatte bald zerbröckeln und unbrauchbar machen würden. Nun erst werden die Seitenflächen *aa* mittelst Messingschrauben angesetzt und diese Kanten von innen mit Kitt eingelassen.

Um die Flüssigkeiten bequem erneuern zu können, hat jede Abtheilung nahe am Boden eine Oeffnung, in welche ein 1 Zoll langes Rohr aus Kupferblech eingekittet ist. Mit dem aufsen vorragenden Ende desselben ist durch eine Kautschoukhülse ein Glasrohr verbunden, welches an den Kasten hinauf gebogen durch einen Haken in dieser Stellung erhalten wird. Aus dem Haken herausgenommen und in eine horizontale Stellung gebracht dient es zum Ablassen der Flüssigkeit statt eines Hahnes.

Die eine Abtheilung dieses Apparates wird mit Kupfervitriollösung gefüllt; sie enthält im oberen Theile einen schmalen Trog aus Kupferblech, welcher mit zahlreichen Löchern versehen ist und mit Kupfervitriolkrystallen gefüllt wird, um die Auflösung immer im gesättigten Zustande zu erhalten. In diese Abtheilung werden die Modelle *K* in verticaler Richtung an einem Kupferdrahte eingehängt, welcher um einen über den Apparat gelegten Stab gewickelt und an seinem Ende mit dem von der in der anderen Abtheilung angehängten Zinkplatte *z* ausgehenden Kupferdrahte mittelst einer Klemmschraube *o* metallisch verbunden wird.

Wenn man bei diesem Apparate eine zu rasche Fällung beobachtet, so lässt sich durch Entfernung der Kupfer- oder Zinkplatte von der Scheidewand und daher auch von einander der galvanische Strom schwächen. Ebenso wichtig ist es, die Modelle öfters umzuwenden, so dass die nach unten gekehrten Theile später aufwärts stehen, weil sich bei dieser Art von Aufhängung die oberen Theile immer stärker mit Kupfer bedecken als die unteren. Ferner beobachte man stets, die Zinkplatte von gleicher oder sogar etwas kleinerer Dimension anzuwenden als das galvanoplastische Modell, da sonst die Ränder desselben sich mit einem wulstigen warzenförmigen Absatze von Kupfer überziehen,

was namentlich das Abfeilen derselben und die Lostrennung des Abdruckes erschwert. Aus diesem Grunde ist es viel bequemer, mehrere kleinere Modelle auf eine gemeinsame Unterlage aufzukitten, und dazu eine Kupferplatte anzuwenden, welche man in der Wärme mit einer Schichte Klebwachs überzieht, worauf man die einzelnen Modelle befestigt.

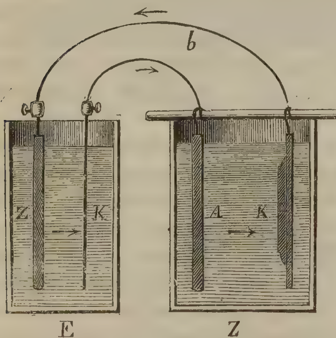
Zur Beschleunigung des galvanoplastischen Processes trägt bei allen Apparaten eine gleichförmige und gemäſsigte Temperatur wesentlich bei. Es findet nämlich bei niederer Temperatur von 4—8° R. die Fällung des Kupfers viel langsamer Statt, als bei 10—16° R. Wenn daher namentlich im Winter mehrere Apparate in einem Zimmer in gleichförmigem Gange erhalten werden sollen, so ist eine gute Stubenheizung ein wesentliches Erforderniss, abgesehen davon, dass durch den galvanoplastischen Process bei regelmäſsigem Verlaufe die Flüssigkeiten selbständig erwärmt werden, was namentlich bei gröſseren Apparaten bemerkbar ist.

Die galvanoplastische Zersetzungszelle.

Nicht so einfach ist der galvanoplastische Apparat, in welchem die Abscheidung des Kupfers durch die elektrochemische Zersetzung der Kupfervitriollösung in einer sogenannten Zersetzungszelle stattfindet, und wozu der elektrische Strom in einer abgesonderten galvanischen Batterie erzeugt wird. Die Zersetzungszelle wird vorzüglich dann angewendet, wenn die Form des Modells sich für den einfachen Apparat nicht wohl eignet oder gar nicht möglich ist, wie dies bei der Abscheidung des Kupfers in Holzformen oder bei der galvanoplastischen Ueberziehung von plastischen Gegenständen der Fall ist. Die galvanische Vergoldung und Versilberung wird ebenfalls beinahe ausschlieſslich in der Zersetzungszelle vorgenommen. Für kleinere Gegenstände benutzt man am zweckmäſsigsten ovale, cylindrische oder parallelepipedische Gefäſse aus Glas oder Porcellan, für gröſsere Modelle wendet man gut gefirnisste und ausgepichte hölzerne Kufen oder Bottiche an. Zur galvanischen Vergoldung und Versilberung aber werden am zweckmäſsigsten gusseiserne emaillirte Kochgeschirre verwendet, da diese Operation bei erhöhter Temperatur stattfindet.

In die mit Kupfervitriollösung gefüllte galvanoplastische Zersetzungszelle wird eine Kupferplatte eingehängt, welche mit dem negativen Poldraht des den galvanischen Strom erregenden Elementes einer galvanischen Batterie, verbunden ist. Dieser Platte gegenüber hängt in einem Abstande von 1—2 Zoll das zu copirende Modell an einem Kupferdraht, welcher mit dem negativen Poldrahte des Erregungselementes verbunden ist. Der in der Erregungszelle *E* entstehende galvanische Strom geht durch den mit der Kupferplatte *K* verbundenen negativen Polardraht zu der in der Zersetzungszelle *Z* befindlichen Kupferplatte *A* (Anode) von derselben

Fig. 26.

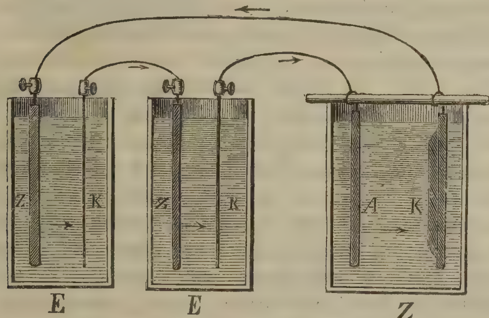


durch die Kupfervitriollösung zu dem Modelle *K* (Kathode) und wird von demselben durch den positiven Poldraht *b* zu der Zinkplatte oder der positiven Erregungsplatte des galvanischen Elementes zurückgeleitet.

Dieser in der Erregungszelle entstehende und zu derselben zurückkehrende elektrische Strom bringt nun folgende Erscheinungen hervor. Man beobachtet in der Erregungszelle, welche mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist, dass dieselbe eine Auflösung des Zinks bewirkt, während an der Kupferplatte ein starkes Aufschäumen bemerkbar ist, welches von entwickeltem Wasserstoffgase herrührt. In der Zersetzungszelle wird von der Kupferplatte *A*, insgemein Anode genannt, eine der aufgelösten Zinkmenge äquivalente Menge Kupfer aufgelöst, dafür setzt sich aber an der Oberfläche des Modells — welches hier als Kathode dient — eine gleiche Menge Kupfer im regulinischen Zustande ab, so dass die Zersetzungsflüssigkeit stets dieselbe Concentration behält.

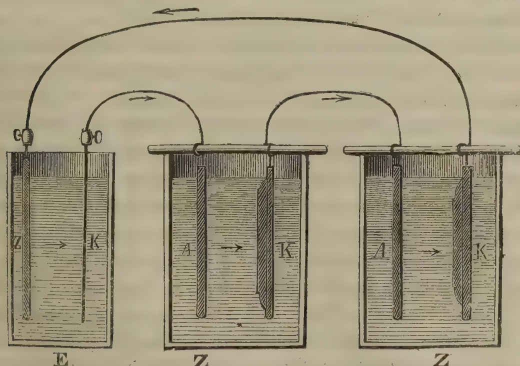
Alle Bestandtheile dieses zu einer galvanischen Kette zusammengesetzten Apparates haben wechselseitig auf die Stärke des elektrischen Stromes einen bedeutenden Einfluss; hauptsächlich ist die Stromstärke von der Gröſse der Oberfläche der Platten sowohl der Erregungs- als Zersetzungszelle, so wie von der Leitungsfähigkeit der Kupfervitriollösung, welche als Zersetzungsflüssigkeit dient, abhängig.

Fig. 27.



Die Abscheidung des Kupfers an der Kathode steht im genauen Verhältnisse zur Stromstärke, welche noch dadurch vermehrt werden kann, dass man zwei oder drei Erregungselemente statt eines anwendet, wo dann die Verbindung nach nebenbei verzeichneter Art erfolgt. (Fig. 27). Bei dieser Anordnung wird für je zwei Aequivalente Zink, welche in der galvanischen Batterie aufgelöst werden, blos 1 Aequivalent Kupfer abgeschieden, dafür aber in derselben Zeit nahebei die doppelte Menge, als bei Anwendung eines einzigen Erregungselementes.

Fig. 28.



Dagegen wird bei Anwendung von zwei Zersetzungszellen mit einem Erregungselemente, welche nach der nebenbei (Fig. 28) verzeichneten Art verbunden sind, in jeder Zersetzungszelle eine gleiche Menge Kupfer abgeschieden,

und zwar wird für zwei Aequivalente Kupfer blofs 1 Aequivalent Zink verbraucht. Wenn auch diese Anordnung mit einem scheinbaren ökonomischen Vortheil verbunden ist, so findet doch wegen der grofsen Schwächung des elektrischen Stromes durch zwei Zersetzungszellen eine viel längere Dauer des galvanoplastischen Processes Statt, weshalb die praktische Anwendung dieses Verfahrens selten den erzielten ökonomischen Vortheil aufwiegt, da bei einem so langsamen Processe das galvanoplastische Kupfer stets eine krystallinische brüchige Textur erhält.

Die galvanoplastische Zersetzungszelle dient beinahe ausschliefslich zur Ueberziehung plastischer Gegenstände oder zur Fällung des Kupfers in Hohlformen, wie dies weiter unten ausführlicher erörtert wird.

Eine vorzügliche Aufmerksamkeit beansprucht die Kupfervitriollösung, mit welcher die Zersetzungszelle gefüllt wird. Sie darf nicht zu concentrirt seyn (am besten in einer Stärke von 22—24° B.) und muss mit Schwefelsäure angesäuert werden, wenn sie zur Ueberziehung von nicht metallischen Modellen dienen soll, deren Oberfläche blofs mit einer leitenden metallischen Schichte bedeckt ist. Man hat nämlich beobachtet, dass der erste Absatz des Kupfers auf einer metallisirten Oberfläche sich schneller ausbreitet, wenn die Kupfervitriollösung mit Schwefelsäure angesäuert ist, wozu man für 1 Litre Auflösung ungefähr 1 Unze conc. Schwefelsäure bedarf.

Kobell hat vorgeschlagen, zur Erzielung eines recht geschmeidigen zähen Kupferabsatzes die Kupfervitriollösung mit einem Zusatz von Glaubersalz oder Zinkvitriol zu versehen, was vorzüglich zur Ueberziehung von metallischen Modellen oder für nicht metallische Gegenstände, welche schon mit einem galvanischen Ueberzuge in der sauren Kupfervitriollösung versehen sind, zur Fortsetzung des Processes zweckmäfsig ist. Man kann die erstgenannte Zersetzungsflüssigkeit, nach vollständiger Ueberziehung des Modells, durch Eintragen von eben so viel Glaubersalz oder Zinkvitriol, als sie bereits an Kupfervitriol aufgelöst enthält, sättigen.

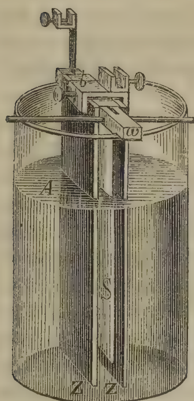
Die Anwendung der Zersetzungszelle ist aber erst dann mit einem wahren Vortheil verbunden, wenn zu derselben auch eine galvanische Batterie benutzt wird, welche in ihrer Beschickung wenig umständlich, in Rücksicht der erzeugten Elektricitätsquelle aber einen quantitativ starken und andauernden elektrischen Strom liefert. Unter allen Systemen von galvanischen Batterien eignet sich aber für den Galvanoplastiker keines besser, als die von Smee erfundene Combination, welche aus platinirten Silber- und amalgamirten Zinkplatten zusammengesetzt ist, und zu deren Erregung verdünnte Schwefelsäure angewandt wird.

Es gründet sich die vorzügliche Wirksamkeit dieser Batterie auf die Beobachtung, dass von der rauhen Oberfläche der negativen Platte eines galvanischen Elementes die Entbindung des Wasserstoffgases viel leichter ausgeht, als von glatten Platten. Während nämlich letztere bei der Elektrolyse sich mit einer Schichte von kleinen fest anhängenden Wasserstoffbläschen so bedecken, dass sie dadurch von der erregenden Flüssigkeit fast gänzlich getrennt werden, muss die hierdurch verursachte bedeutende Schwächung des galvanischen Stromes bei Platten mit rauher Oberfläche um so geringer seyn, als letztere in Folge jener Eigenschaft mit der erregenden Flüssigkeit fortwährend in Contakt bleiben. Am besten würde sich Platinblech mit pulverförmigem Platin überzogen als negative Erregungsplatte eignen; da jedoch dieses Metall zu kostspielig ist, so hat Smee zur Construction seiner Batterie feines Silberblech benutzt, wel-

ches auf elektrochemischem Wege mit einem pulverförmigen Ueberzuge von metallischem Platin versehen ist.

Anstatt der Silberplatten lassen sich auch Eisenblech- und Bleiplatten mit matt gebeizter Oberfläche anwenden; doch verdienen erstere immer den Vorzug. Das positive Metall des Erregungselementes bilden zwei amalgamirte Zinkplatten (*ZZ*), welche das Silberblech in einem Abstande von 3 — 4 Linien auf jeder Seite umgeben. Das Silberblech *S* (Fig. 29.) ist an seinem oberen Rande zwischen zwei Holzleisten eingeklemmt, welche sammt den umgebenden Zinkplatten durch eine starke messingene Klemmschraube *b* zusammengehalten werden. Mittelst der Holzleisten *w* und des durch sie gesteckten Stabes ruht das Element auf dem Rande des Glasgefäfses, welches mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist. Man wendet dazu gewöhnlich eine mit 10 bis 16 Raumtheilen Wasser verdünnte Schwefelsäure an. Bei sehr geräumigen Glasgefäfsen ist eine Säure von 16—20facher Verdünnung vorzuziehen, wodurch die locale Wirkung auf die Zinkplatten verringert wird. Wendet man Zinkplatten an, welche aus reinem Zink gegossen sind, so ist die lokale Wirkung ohnedies so unbedeutend, als bei keiner anderen Batterie, und die Amalgamation braucht dann nur selten erneuert zu werden.

Fig. 29.



Die Messingklemme *b* besitzt noch einen Ansatz mit einer Klemmschraube, worin der Leitungsdraht befestigt wird, der mit dem Modelle in der Zersetzungszelle verbunden ist. Ein an die Silberplatte *S* angelötheter Blechstreifen, welcher aus der Spalte der Holzleisten hervorragt, besitzt an seinem Ende ebenfalls eine Klemmschraube, welche durch einen Draht entweder mit den Zinkplatten des nächsten Erregungselementes, oder, wenn nur ein Erregungselement zu derselben angewandt wird, unmittelbar mit der Anode der Zersetzungszelle in Verbindung steht.

Die Anwendung eines einzigen Erregungselementes genügt in jenen Fällen, wo die Flüssigkeit der Zersetzungszelle gut leitend und die Oberfläche des zu copirenden Modelles mit der Oberfläche der negativen Erregungsplatte ungefähr von gleicher Gröfse und auch der Abstand von der Anode nicht bedeutend ist, mit einem Worte, sobald der Widerstand, welchen die Zersetzungszelle dem elektrischen Strome darbietet, möglichst gering ist.

Das brausende Geräusch, welches der entweichende Wasserstoff in der Erregungszelle verursacht, giebt einen sicheren Maafsstab für den Gang der Operation. Ist der Widerstand der Zersetzungszelle bedeutend, so ist auch das Geräusch sehr gering; man hat alsdann ein zweites Element hinzuzuziehen und dasselbe mit dem ersteren in Verbindung zu setzen, so dass die Klemmschraube *b* desselben mit dem Modelle der Zersetzungszelle durch einen Kupferdraht verbunden, die Verbindung mit dem ersten Elemente aber auf obige Weise durch einen zweiten Leitungsdrahte hergestellt wird.

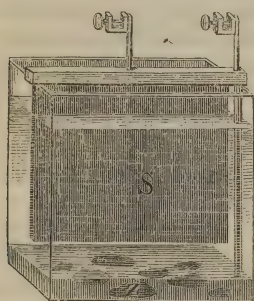
Wenn die Oberfläche des Modelles in der Zersetzungszelle viel gröfser ist als die wirksame Oberfläche des negativen Metalles der

Erregungszelle, so ist trotz des starken Geräusches und der daraus abgeleiteten Wirksamkeit desselben doch der Absatz des Kupfers auf der grofsen Oberfläche zu vertheilt und deshalb zu schwach. Es muss alsdann ein zweites Erregungselement hinzugezogen werden, welches jedoch mit der Zersetzungszelle durch zwei Kupferdrähte so verbunden wird, als wäre das erste Element nicht vorhanden. Es wirken dann beide Elemente vereint, so wie ein einziges von der doppelten Gröfse. Man nennt diese Verbindungsweise die quantitative zum Unterschiede der Intensitäts-Verbindung, welche oben erwähnt wurde und nur zum Zwecke hat, der an und für sich genügenden Elektricitätsmenge die nöthige Stärke zur Ueberwindung des Widerstandes der Zersetzungszelle zu verleihen.

Von der Smee'schen Combination lässt sich im Vergleiche mit anderen constanten Batterien nur so viel sagen, dass die Menge (Quantität) der entwickelten Elektricität viel bedeutender ist, als bei den übrigen, dagegen der elektrische Strom unter einem sehr geringen Widerstande entsteht. Es ist schon dadurch die Tauglichkeit dieser Combination zu elektrochemischen Zersetzungen leicht zersetzbarer Flüssigkeiten angedeutet, abgesehen davon, dass die Beschickung durch Anwendung einer einzigen Erregungsflüssigkeit wesentlich vereinfacht wird und auch die Erhaltungskosten geringer sind, als bei den anderen Systemen von galvanischen Batterien.

Um den bei den galvanoplastischen Operationen sich erzeugenden reichlichen Abfall von halb aufgelösten Zinkplatten noch verwenden zu können, hat Smee eine sogenannte »odds and ends« Batterie in Anwendung gebracht. Es werden die Bruchstücke der Zinkplatten *Z* auf den Boden eines Gefäfses zusammengelegt und mit etwas Quecksilber übergossen. In dem Gefäfse hängt an einer Holzleiste befestigt eine platinirte Silberplatte *S*, die mit einer Klemmschraube verbunden ist. Eine zweite Klemmschraube geht in einen Draht aus, welcher seiner ganzen Länge nach mit einer Glasröhre bekleidet ist, und dessen freies Ende in das am Boden befindliche Quecksilber taucht. Das Gefäfs wird mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und kann als Erregungselement benutzt werden. Der einzige Umstand ist jedoch bei dieser Anordnung unangenehm, dass die gebildete Zinkvitriollösung das Quecksilber von der Schwefelsäure trennt und dadurch die Gleichförmigkeit der Wirkung schwächt, weshalb durch öfteres Umrühren mit einem Glasstabe die Flüssigkeit aufgemischt werden muss.

Fig. 30.



Bei der Anwendung der Smee'schen Batterie ist sehr darauf zu achten, dass die Flüssigkeit vor der Vermischung und Verunreinigung mit Kupfervitriollösung bewahrt werde. Die Reduction des Kupfers an der platinirten Silberplatte vermindert die Wirksamkeit derselben bedeutend, und durch das an die amalgamirte Zinkplatte sich ansetzende Kupfer wird die locale Wirkung der Schwefelsäure auf die Zinkplatten so vermehrt, dass dadurch die Erregungszelle beinahe untauglich wird.

Die platinirten Silberplatten lassen sich dadurch wieder herstellen, dass man sie in verdünnte Schwefelsäure taucht, welche einige Tropfen Platinchlorid enthält; in dieser Auflösung wird das Kupfer gelöst und durch einen Absatz von pulverförmigen Platin ersetzt.

Die Herstellung der platinirten Silberplatten zur Smee'schen Batterie erheischt eine besondere Sorgfalt. Vor allen werden die Silberplatten gut gescheuert und sodann durch Eintauchen in Salpetersäure matt gebeizt, worauf man sie, mit Wasser gut abgespült, in ein Gefäſs bringt, in welchem sich sehr verdünnte Platinchloridlösung befindet. Schon wenige Tropfen Platinchlorid genügen, um einer gröſseren Menge Wassers eine weingelbe Färbung zu verleihen. In dieser Flüssigkeit befindet sich auſserdem eine cylindrische poröse Thonzelle, welche mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist und ein amalgamirtes Zinkblech enthält[1]). Wenn alsdann das Zinkblech durch einen Kupferdraht mit der Silberplatte leitend verbunden wird, so bedeckt sich die Silberplatte binnen kurzer Zeit mit einer stahlgrauen Schicht Platin, welches ziemlich fest darauf haftet. Auf diese Art werden die Silberplatten der Reihe nach platinirt, indem man der Flüssigkeit, sobald sie entfärbt ist, immer wieder einige Tropfen Platinchlorid zusetzt. Sodann wird diese Operation noch einmal vorgenommen, aber nun die Platinauflösung mit etwas Schwefelsäure versetzt, wodurch eine raschere Abscheidung des Platins erfolgt, welches sich jetzt als schwarzes Pulver an die Silberplatten absetzt. Sobald dieselben damit vollkommen bedeckt sind, werden sie herausgenommen, mit feinem Flieſspapier abgetrocknet und in einem Buche aufbewahrt.

Bei der Zusammensetzung der Smee'schen Batterie werden an die unteren Ränder der Silberplatten Korkklötzchen, welche bis in die Hälfte ihrer Dicke geschlitzt sind, mittelst heiſsen Siegellaks angesetzt, um die freie Bewegung der Silberplatte und das Anlegen an die Zinkplatten zu verhindern.

Rücksichtlich des galvanoplastischen Processes in der Zersetzungszelle ist zu bemerken, dass die Farbe und der krystallinische Glanz des abgeschiedenen Kupfers die besten Kennzeichen für die Textur des Kupfers abgeben, doch lässt sich hierbei nur durch Erfahrung ein genügendes Urtheil erwerben. Als leitende Anhaltspunkte lassen sich aus dem Obigen jedoch folgende Momente anführen, deren Beobachtung für alle Arten von elektrochemischen Metallabscheidungen von Wichtigkeit ist, und zwar in Rücksicht auf:

I. Die Zersetzungszelle.

1. Eine gleichförmige Sättigung der metallischen Auflösung.
2. Die Erhaltung einer gleichförmigen Temperatur und Leitungsfähigkeit der Zersetzungsflüssigkeit.
3. Ein richtiges Verhältniss der Gröſse und Form der Anode zur Kathode, sowie ein gleichförmiger Abstand beider Polflächen.
4. Die Vermehrung der Leitungsfähigkeit durch Annäherung der Polflächen, sowie durch Vergröſserung ihrer Oberfläche.

---

[1]) Zu diesem Zwecke lässt sich auch der Seite 298 beschriebene Apparat benutzen, nur darf er vorher noch niemals zur Abscheidung des Kupfers gedient haben.

II. Das Verhältniss der Zersetzungszelle zur galvanischen Batterie.

1. Die wirksame Oberfläche der negativen Erregungsplatte eines Elementes der Batterie soll mit der Oberfläche des Modells in der Zersetzungszelle nahebei von gleicher Gröſse seyn.
2. Der Widerstand, unter welchem der elektrische Strom in der galvanischen Batterie entsteht, sey nicht zu klein gegen den Widerstand der Zersetzungszelle, indem das Maximum der Wirksamkeit der galvanischen Batterie dann erzielt wird, wenn der Widerstand der Zersetzungszelle dem der Batterie gleichkommt.

III. Die galvanische Batterie.

1. Die Gröſse der elektromotorischen Kraft derselben.
2. Der Widerstand, unter welchem der elektrische Strom entsteht.
3. Die Gröſse der Oberfläche der negativen Metallfläche eines Erregungselementes.
4. Der Abstand der Erregungsplatten von einander.
5. Die Leitungsfähigkeit der erregenden Flüssigkeit.
6. Der Vorrath an Erregungsflüssigkeit in jeder Zelle der Batterie.
7. Die Anzahl der zu einer Batterie verbundenen Erregungselemente, welche zur Erzeugung eines elektrischen Stromes von solcher Stärke nöthig ist, als die elektrochemische Zersetzung erfordert.

In Berücksichtigung der Textur und Form der elektrochemisch reducirten Metalle lassen sich im Allgemeinen folgende Gesetze aufstellen:

I. Die Metalle werden aus ihren Lösungen ohne Unterschied in der Form eines dunkeln Pulvers abgeschieden, wenn der elektrische Strom so stark ist, dass nebst dem abgeschiedenen Metalle sich auch Wasserstoff an der Kathode entwickelt.

II. Die Metalle werden in einem krystallinischen Zustande abgeschieden, sobald keine Gasentwickelung stattfindet, und es hängt sowohl von der Stärke des elektrischen Stromes, von der Sättigung der Zersetzungsflüssigkeit, als auch von der Eigenthümlichkeit des Metalles ab, ob die abgeschiedenen krystallinischen Theilchen cohäriren oder nicht.

III. Die Metalle werden im cohärenten regulinischen Zustande gefällt, wenn zur Zersetzung ein geeignetes Metallsalz in nahebei concentrirter Auflösung gewählt und ein elektrischer Strom angewandt wird, dessen Stärke gerade hinreicht, die Metalllösung zu zersetzen, ohne Wasserzersetzung herbeizuführen, und wenn dabei die Anode die gehörige Gröſse besitzt.

B. Die galvanische Vergoldung und Versilberung.

Galanteriearbeiten aus Kupfer, Messing oder Bronze, welche durch die galvanische Vergoldung oder Versilberung entweder bloſs ein gefälligeres und preiswürdigeres Ansehen erhalten oder als Nachahmungen goldener und silberner Geräthe dienen sollen, werden entweder

blofs mit einer dünnen Schicht dieser Metalle auf elektrochemischem Wege überzogen, oder dieser Ueberzug erhält eine gröfsere Dicke, wodurch dann die sogenannte Matt-Vergoldung und Versilberung erreicht wird. Im ersteren Falle muss die Oberfläche der metallenen Gegenstände nicht nur vollkommen rein, sondern auch in Schliff und Politur so weit vollendet seyn, dass der nachfolgende Gold-oder Silberüberzug nur einer Färbung gleicht, durch welche gleich einem Firnissanstrich die Beschaffenheit der Oberfläche hindurchwirkt. Damit dieser Ueberzug auf eine gleichförmige Weise die ganze Oberfläche bedecke, müssen die Gegenstände vorher sorgfältig gereinigt werden.

Durch Eintauchen in kochende Aetzkalilauge wird das Fett und der Arbeitsschmutz aus den Vertiefungen herausgesotten, worauf die Gegenstände mit Kratzbürsten gescheuert und zur völligen Blofslegung der metallischen Oberfläche durch Eintauchen in verdünnte Salpetersäure abgebeizt werden. Wenn die Gegenstände Rückflächen besitzen, welche keine Vergoldung erhalten sollen, so werden sie nach der Reinigung mit Wasser abgespült, in Sägespänen getrocknet und hierauf die Rückseiten vorsichtig mit Asphaltfirniss gedeckt.

Wiewohl auch zur galvanischen Vergoldung und Versilberung von De la Rive anfangs der einfache Becquerel'sche Apparat (Fig. 21) benutzt wurde, so erkannte man doch bald, dass die Anwendung der Zersetzungszelle mit einer galvanischen Batterie darum vortheilhafter sey, weil sie eine Erwärmung der Zersetzungsflüssigkeit zulässt, und weniger Verlust an Gold- und Silberauflösung verursacht, welche durch die poröse Scheidewand des Becquerels'chen Apparates in die Zinkabtheilung eindringt und dadurch zum Theil verloren geht.

Als Zersetzungsflüssigkeit wendet man gegenwärtig allgemein die Verbindungen des Cyankaliums mit Gold oder Silber an. Es besitzt die Auflösung des Cyankaliums in destillirtem Wasser die Eigenschaft, metallisches Gold in feinvertheiltem Zustande, sowie Goldoxyd, Gold- und Silberchlorid aufzulösen, und die dabei entstehenden Doppelsalze von Cyangold oder Cyansilber mit Cyankalium bilden nach allen Erfahrungen die tauglichste Zersetzungsflüssigkeit für die elektrochemische Abscheidung dieser Metalle.

In der Zersetzungszelle werden die zu vergoldenden Gegenstände mit einem Drahte eingehängt, der andererseits mit dem positiven Pole der galvanischen Batterie verbunden ist. Mit dem negativen Pole der Batterie wird ein zweiter Draht[1]) verbunden, welcher in der Zersetzungszelle in ein Platinblech endet, woran er angenietet ist.

Da der Process der galvanischen Vergoldung oder Versilberung nur einige Minuten dauert, so wird die Anode nicht eingehängt, sondern mit der Hand in der Auflösung in einem Abstande von 1—2 Zoll über der ganzen Oberfläche des zu vergoldenden Gegenstandes langsam herbewegt, damit alle Theile eine gleichförmige Vergoldung erhalten. Noch zweckmäfsiger ist es, statt der Platinanoden Bleche aus Feingold oder Feinsilber anzuwenden, welche von dem durch die Elektrolyse sich abscheidenden Cyan allmälig aufgelöst werden, wodurch der

---

[1]) Diese Leitungsdrähte, welche einerseits nicht zu dünn, andererseits aber nicht zu steif seyn dürfen, um gut gehandhabt zu werden, werden am zweckmäfsigsten durch Drahtseile ersetzt, welche aus 5—6 dünnen zusammengeflochtenen Kupferdrähten gebildet sind.

Gehalt der Zersetzungsflüssigkeit an edlem Metall nicht abnimmt, während bei Anwendung von Platinanoden derselbe allmälig erschöpft wird, was auch auf die Erzielung einer gleichförmigen Abscheidung von wesentlichem Einflusse ist. Man ist auf diese Weise sogar im Stande, mittelst einer Auflösung von Cyankalium und einer kräftigen galvanischen Batterie die Goldauflösung auf galvanischem Wege zu bereiten. Smee wendet zu diesem Zwecke als Kathode einen Platindraht und als Anode ein ziemlich grofses Blech von Feingold an und benutzt dazu eine Batterie von 4—6 Elementen seiner Combination. Während anfangs an dem Platindraht sich reichlich Wasserstoffgas entwickelt, löst sich von der Anode eine entsprechende Menge Gold auf, und sobald an dem Platindraht nebst der Wasserstoffgasentwickelung auch ein dunkler schlammiger Absatz von Gold sich bildet, so besitzt die Zersetzungsflüssigkeit eine genügende Menge von Gold in Auflösung, um zur Vergoldung unter Anwendung einer schwächeren Batterie zu dienen. Man ist im Stande, auf diesem Wege selbst eine Aetzkalilösung von 6 bis 8^0 Beaumé in eine zur galvanischen Vergoldung sehr geeignete Goldauflösung umzubilden.

Sowohl zu diesem Zwecke als auch zur Vergoldung selbst ist es zweckmäfsig, die Zersetzungsflüssigkeit zu erwärmen. Man bedient sich als Zersetzungszellen entweder tiefer Porzellanschalen oder noch besser gusseiserner emaillirter Kochgeschirre, in welchen die Gold- oder Silberauflösung zuerst über Kohlenfeuer zum Sieden erhitzt und sodann auf einem Dreifufse mittelst einer kleinen Spiritusflamme stets auf einer Temperatur von 60—75^0 C. erhalten wird. Das während der Vergoldung oder Versilberung verdampfende Wasser wird öfters durch Zusatz von destillirtem Wasser ersetzt, damit die Auflösung stets eine gleichförmige Concentration behält.

Zur Bildung einer geeigneten Gold- oder Silberauflösung ist es am besten, für 1 Litre destillirten Wassers 100 Gramm Cyankalium, wie solches nach Liebig's Methode bereitet im geschmolzenen Zustande im Handel vorkommt, anzuwenden. Für die Goldauflösung werden 7 Gramm dünngewalztes Feingold in Königswasser gelöst, die Auflösung im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit etwas destillirtem Wasser wieder aufgelöst und darauf der Cyankaliumlösung zugesetzt.

Da das eingedampfte Goldchlorid häufig noch sehr sauer ist und dadurch die Cyankaliumlösung unter Entwickelung von Blausäure zersetzt, so hat Fürst Bagration empfohlen, aus der Auflösung des Goldchlorids in destillirtem Wasser mittelst Eisenvitriollösung das Gold in fein vertheiltem metallischen Zustande zu fällen, diesen Niederschlag auf einem Filter zu sammeln, mit destillirtem Wasser auszuwaschen und sodann sammt dem Filter in die heifse Cyankaliumlösung zu bringen, worin sich das Gold auflöst.

Es ist zweckmäfsig, der auf die eine oder andere Weise bereiteten Goldauflösung etwas Aetzkali zuzusetzen, wodurch nicht nur die Leitungsfähigkeit der Auflösung vermehrt, sondern auch ihre elektrochemische Zersetzung erleichtert wird. Man nimmt für 1 Litre Auflösung 10 Gramm geschmolzenes reines Aetzkali.

Nebst dem Cyankalium wurde schon früher von Elkington und Ruolz das Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) als Lösungsmittel des Goldes anempfohlen, und wir verdanken Briant eine sehr zweckmäfsige Goldauflösung, deren etwas umständliche Bereitung von Dr.

Elsner vereinfacht wurde. Man bedarf zur Darstellung derselben

28 Gramm gewalztes Gold,
210 » Magnesia,
210 » reine Salpetersäure,
500 » Blutlaugensalz,
40 » Aetzkali, womit man 4 Litre Vergoldungsflüssigkeit

in folgender Weise erhält. Das Gold wird in Königswasser aufgelöst, die Auflösung im Wasserbade bis zur Trockenheit eingedampft, sodann mit etwas destillirtem Wasser wieder gelöst und der Magnesia, welche man in einer geräumigen Porzellanschale mit etwas heifsem Wasser zu einem Brei angerührt hat, zugesetzt. Hierauf wird die Schale gelinde erwärmt und die gebildete Goldoxyd-Magnesia auf einem Filter mit heifsem Wasser ausgesüfst, um die salzsaure Bittererde zu entfernen. (Das Waschwasser enthält noch etwas Chlorgold, welches man mit Eisenvitriol fällen kann.) Der Rückstand wird alsdann noch auf dem Filter mit der reinen, zuvor verdünnten, Salpetersäure übergossen, welche die Magnesia auflöst, und das Goldoxyd als chocoladebraunes Pulver zurücklässt. Nach sorgfältigem Auswaschen wird das Filter mit dem Goldoxyde in eine Auflösung von 500 Grm. Blutlaugensalz in 4 Litre Wasser, welche in einem geräumigen gusseisernen Gefäfse zum Sieden erhitzt ist, eingetragen, und darauf auch das in wenig Wasser gelöste Aetzkali hinzugesetzt. Nach einer halben Stunde gelinden Siedens lässt man die Flüssigkeit erkalten, und filtrirt, wobei ein braunrother Niederschlag von Eisenoxyd auf dem Filter zurückbleibt.

Zur Bereitung der Silberauflösung wendet man gewöhnlich frisch gefälltes und gut ausgesüfstes Chlorsilber an, welches sich in Cyankaliumlösung unter Bildung von Chlorkalium und Silbercyankalium auflöst.

Es ist zweckmäfsig, das auf einem Filter gesammelte Chlorsilber in die Hälfte der Cyankaliumlösung (100 Gramm auf 1 Litre Wasser) in kleinen Portionen einzutragen, was man so lange fortsetzt, als sich das Chlorsilber noch darin auflöst, und sodann die andere Hälfte der Cyankaliumlösung zuzusetzen.

Mit dieser Silberauflösung ist man im Stande, unter Anwendung einer sowohl in der Gröfse als Anzahl der Elemente entsprechenden galvanischen Batterie, nicht nur eine schön weifse Mattversilberung hervorzubringen, sondern auch die Fällung des Silbers in beliebiger Dicke fortzusetzen und auf diese Weise ebenso wie mit Kupfer galvanoplastische Abdrücke von Münzen, Medaillen, Gemmen u. s. w. in Silber zu erzeugen. Mittelst zweier Smee'scher Elemente von je 1 Quadratzoll wirksamer Oberfläche hat Kratschwilla in Wien sehr schöne galvanoplastische Abdrücke von Kameen in Silber erzeugt, ja selbst einige Stücke in reinem Golde, doch ist bei letzteren die sorgfältigste Ueberwachung des galvanoplastischen Processes nöthig, weshalb davon nicht leicht eine allgemein praktische Anwendung gemacht werden wird.

Die galvanische Vergoldung und Versilberung erfordert stets mehrere Vorarbeiten an den zu überziehenden Gegenständen, so wie auch selbst eine Beihülfe mittelst mechanischer und chemischer Mittel, um die gewünschte Farbe und den erforderlichen Glanz zu erreichen. Alle Messing- und Bronce-Artikel, welche vergoldet oder versilbert werden sollen, müssen vorher von aller Fettigkeit und Arbeitsschmutz gereiniget werden, was gewöhnlich durch Eintauchen in eine heifse

Aetzkalilauge und durch Abreiben mit einer Kratzbürste aus Messingdraht vollständig bewirkt wird. Eine weitere Vorbereitung ist das »Gelbbrennen«, welches durch einen Anstrich mit einer Beize aus Kienruss und Salpetersäure geschieht, welcher ein bis zwei Minuten darauf gelassen und sodann mit reinem Wasser abgespült wird, wodurch die Oberfläche mattgebeizt wird. Es lässt sich dadurch viel schneller eine Mattvergoldung erzielen, welche jedoch nie so feurig und gediegen aussieht als jene Mattvergoldung, welche auf den mit der Kratzbürste blankgescheuerten Gegenständen durch eine länger andauernde Vergoldung erreicht wird. Dieses »ächte Matt« erfordert aber eine grofse Aufmerksamkeit und Sorgfalt. Eine gehörige Concentration der Flüssigkeit, angemessene Stärke und Gröfse der galvanischen Batterie, sowie eine entsprechende Temperatur der Zersetzungsflüssigkeit und Reichhaltigkeit derselben sind die wesentlichsten Bedingungen hierzu. Wenn die Farbe der matten Vergoldung aus dem Gelben in das Röthliche übergeht, so ist die Auflösung zu concentrirt und die Oberfläche der einzelnen Elemente zu grofs; wenn die Farbe gelbbraun (leberfarb) wird, so ist gewöhnlich die Zersetzungsflüssigkeit zu verdünnt oder zu wenig reichhaltig, oder der elektrische Strom der Batterie zu stark, und eine Verbesserung der Zersetzungsflüssigkeit oder Verringerung der Anzahl wirksamer Elemente nothwendig. In beiden Fällen müssen aber die missfarbig gewordenen Artikel in Wasser abgespült und mit der Kratzbürste blankgescheuert werden. Es ist nicht gut die Kratzbürste trocken anzuwenden, da sie die ganze Vergoldung abnehmen würde; man nässt sie zum Blankscheuern am besten mit Bier, welches zugleich die Oxydation des Metalles an jenen Stellen verhindert, wo die schon aufgetragene Vergoldung losgegangen seyn sollte. Dasselbe gilt von der Versilberung, wenn die mattweifse Farbe entweder graugelb wird oder in das Violette spielt, nur dass es dann gewöhnlich nothwendig wird, mit einer Kratzbürste aus Stahldraht die graue Versilberung vollständig abzuscheuern.

Bei jedesmaligem Herausnehmen der Gegenstände aus der Zersetzungsflüssigkeit hat man dieselben zuerst in einem eigenen Gefäfse, in welchem das Waschwasser aufbewahrt wird, einzutauchen, um die anhängende Silber- oder Goldauflösung abzuspülen. Diese Waschgefäfse (eines für Gold- ein anderes für Silberauflösung) werden mit ihrem Inhalte sorgfältig bedeckt aufbewahrt, um nach längerem Gebrauche mit abgenutzten Zersetzungsflüssigkeiten eingedampft zu werden. Die trockene Salzmasse wird am zweckmäfsigsten in einen hessischen Tiegel allmälig eingetragen und geschmolzen, der geschmolzenen Masse in kleinen Portionen Bleiglätte zugesetzt, bis das Aufschäumen des Flusses aufhört, sodann der Inhalt des Tiegels in eine Gussform entleert und die vorhandene Metalllegirung dem Goldscheider zur Wiedergewinnung des Goldes und Silbers übergeben.

Aufser der galvanischen Vergoldung und Versilberung ist auch die galvanische Verkupferung eine nothwendige Operation, um Gegenstände von Zink oder Eisen mit einer festhaftenden Vergoldung oder Versilberung zu versehen. Eine Auflösung von Kupferoxydul in Cyankalium ist die tauglichste Zersetzungsflüssigkeit unter Anwendung einer kräftigen galvanischen Batterie. Es wird eine Auflösung von Kupfervitriol mit Stärkezucker und etwas Aetzkalilösung versetzt, wodurch sich eine tiefblaue Flüssigkeit bildet, welche zum

Sieden erhitzt ihre Farbe schnell ändert und sich endlich unter der Bildung eines Niederschlages von rothem Kupferoxydul entfärbt. Dieser Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit destillirtem Wasser ausgewaschen, und darauf in eine Auflösung von Cyankalium eingetragen, worin er sich auflöst.

Es wurden von Mehreren, namentlich von Ruolz, vielfache Versuche angestellt, durch Vermischen der Auflösungen von Cyankupferkalium mit Cyangoldkalium oder Cyansilberkalium Zersetzungsflüssigkeiten zu erhalten, mittelst welcher die Metalle als Legirungen gefällt werden können; ebenso hat Ruolz zahlreiche Versuche zur galvanoplastischen Fällung von Broncelegirungen angestellt; doch scheitern alle Versuche daran, dass die Zersetzungsflüssigkeit keine constante Zusammensetzung behält, weil in der gefällten Legirung zuerst immer das leichter reducirbare Metall vorherrscht und dann später die Abscheidung des anderen überhand nimmt, so wie es auch eine praktische Unmöglichkeit ist, Legirungen darzustellen, welche, als Anoden gleichförmig aufgelöst, die Veränderung der Zersetzungsflüssigkeit auszugleichen im Stande wären. Von einigem praktischen Werthe dürfte die galvanische Verzinkung und Verzinnung seyn. Erstere, für eiserne Gegenstände besonders anwendbar, erheischet eine schwach saure Zersetzungsflüssigkeit von schwefelsaurem Zinkoxyd unter Anwendung einer ziemlich kräftigen Batterie, wodurch es möglich ist, das Zink selbst wie das Kupfer galvanoplastisch zu fällen. Zur galvanischen Verzinnung wendete Waidele mit vorzüglichem Erfolge eine Zinnauflösung an, dadurch gebildet, dass man unter Anwendung eines einzigen Smee'schen Elementes als Zersetzungsflüssigkeit eine Aetznatronlauge von 8 — 10^0 Beaumé, und als Kathode ein Eisenblech, als Anode eine Zinnstange benutzt. Binnen einer Viertelstunde hat sich so viel Zinnauflösung gebildet, dass man dann eiserne oder bleierne Geräthe darin mit einer festhaftenden mattweifsen Verzinnung versehen kann. Die Zersetzungsflüssigkeit muss während der ganzen Operation auf einer Temperatur von 60—75^0 C. erhalten werden.

In neuester Zeit sind silberne Schmucksachen sehr beliebt geworden, welche mit einem dunkelstahlfarbigen Ueberzuge versehen sind, und unter dem Namen »galvanisirtes Silber« in dem Handel vorkommen. Dieser Ueberzug wird dadurch erzeugt, dass die mit der Kratzbürste gescheuerten Gegenstände als Anode in eine Zersetzungsflüssigkeit getaucht werden, welche aus einer Auflösung von Schwefelleber in destillirtem Wasser besteht. Ebenso gut lässt sich auch das Schwefelammonium dazu benutzen. Als Kathode dient ein Platindraht und als galvanische Batterie ein einziges Element nach Smee's Combination. Es ist der stahlfarbige Ueberzug nichts als Schwefelsilber, welches sich bei diesem Processe bildet.

Zur Nachahmung nielloartiger Metallverzierungen werden gravirte und guillochirte Metallflächen zuerst vergoldet, sodann parthienweise mit Asphaltfirniss übermalt, hierauf versilbert, und zuletzt auch einzelne Parthien der versilberten Fläche mit Firniss gedeckt und die noch freistehenden Theile in Schwefelleberlösung mit einem stahlgrauen Ueberzuge versehen, so dass nach Entfernung des Deckfirnisses mit Terpentinöl die Fläche in drei Färbungen verziert erscheint.

C. Technische Anwendung der Galvanoplastik.

a. Abdrücke von Münzen, Medaillen, Gemmen, Basreliefs u. s. w.

Nur sehr selten werden die Originale unmittelbar dem galvanoplastischen Processe unterworfen, gewöhnlich nimmt man davon Abdrücke in plastischen Substanzen wie in Gyps, Siegellack, Wachs, Stearinsäure oder Guttapercha, deren Oberfläche durch Einreiben mit einem Metallpulver oder Graphit metallisch leitend gemacht werden muss, oder man erzeugt Abgüsse in einer leichtflüssigen Metalllegirung — sogenannte Clichèe-Legirungen —, welche Abdrücke man insgesammt Matrizen nennt, deren galvanoplastische Copie eine dem Originale mehr oder minder getreue Nachbildung darstellt, je nachdem der plastische Abdruck der Matrize mehr oder minder vollendet ausfällt.

Münzen und Medaillen aus Gold, Silber oder Kupfer können auch unmittelbar zur Erzeugung einer galvanoplastischen Matrize dienen, welche an Schärfe des Abdruckes alle anderen Arten übertrifft. Es ist zu diesem Zwecke am besten, die Medaille auf eine Kupferplatte mit Klebwachs aufzukitten und den Rand derselben mit einem dichtanschliefsenden Wall von Klebwachs zu umgeben, welcher bis an die obere Kante derselben reicht. Derselbe wird mittelst eines Pinsels mit Graphitpulver eingerieben und dadurch eine leitende Oberfläche erzeugt, so dass sich der galvanoplastische Absatz des Kupfers von der Medaille ohne Unterbrechung bis zur Unterlage verbreiten kann. Die Medaille selbst wird durch Bestreichen mit einem Pinsel, der mit etwas Oel angefettet ist, mit einer äufserst dünnen Fettschicht bedeckt, was die Ablösung des Abdruckes wesentlich erleichtert. Beim Eintauchen der so vorgerichteten Platte in die Kupfervitriollösung ist darauf zu achten, dass keine Luftblasen an der Oberfläche haften bleiben, welche sich leicht mit einem Pinsel vertreiben lassen.

Medaillen aus Kupfer oder Bronce werden vor dem Aufkitten mit etwas Tripel und Alkohol sorgfältig vom Fette gereinigt, sodann mit einem Leinwandbäuschchen, welches mit verdünnter Schwefelsäure benetzt ist, von dem Oxyde oder der Broncirung befreit und darauf mit etwas Silberauflösung auf nassem Wege versilbert.

Abgüsse von Medaillen, Gemmen oder Kameen in Gyps erheischen bei ihrer Anfertigung eine besondere Sorgfalt in der Zubereitung des Gypses, wenn dieselben frei von allen Luftblasen und Poren seyn sollen, was zur galvanischen Copirung sehr nothwendig ist, da alle Poren sich ebenfalls mit Kupfer anfüllen und dann als warzenförmige Erhabenheiten die Oberfläche der Copie verunstalten.

Das Original, von welchem ein Gypsabguss erzeugt werden soll, wird zuerst mit etwas Oel eingefettet, und darauf mit einem zollbreiten Streifen Papier umgeben, welcher an den Rand des Gegenstandes dicht anschliefsend entweder mit seinem Ende angeleimt oder mittelst eines umgeschlagenen Bindfadens festgehalten wird. Das Gypsmehl muss stets frisch getrocknet angewandt werden. Zu diesem Ende wird es in einer eisernen Pfanne über Kohlenfeuer scharf geröstet, und kurz vor dem Gebrauche mit der nöthigen Menge Wasser zu einem dicklichen Brei angerührt. Von demselben wird zuerst eine kleine Portion,

mit einigen Tropfen Wasser verdünnt, mittelst eines Pinsels auf der Oberfläche der Medaille gut eingerieben und nachher der übrige Gypsbrei noch vor seiner Erstarrung in einer Höhe von $^1/_4$—$^1/_2$ Zoll aufgegossen. Nach völliger Erstarrung der Gypsmasse wird der Papierstreifen losgelöst, der Abguss von dem Originale sorgfältig abgehoben und in der Wärme gut ausgetrocknet.

Die trockenen Gypsabdrücke müssen erst mit Spermacet, Wachs oder Stearinsäure eingelassen und dadurch wasserdicht gemacht werden, ehe sie weiter benutzt werden können. Dies geschieht am besten in einer Tasse aus Eisenblech, in welcher sich eine einige Linien hohe Schicht von geschmolzenem Wachs oder Stearinsäure befindet, und in die man die Gypsabgüsse, mit ihrer Modellfläche nach oben gekehrt, einlegt. Das Wachs oder Fett, welches durch eine unter der Tasse befindliche Spirituslampe einige Grade über seinen Schmelzpunkt erwärmt erhalten wird, dringt von unten nach oben in die Masse des Gypses ein und verdrängt aus demselben alle Luft und Feuchtigkeit, die unter einem zischenden Geräusche daraus entweichen. Sobald die erhabensten Stellen des Abdruckes mit Wachs durchdrungen sind, wird das Modell herausgenommen und erkalten gelassen.

In ähnlicher Weise werden von Medaillen oder Kameen auch in Wachs oder Stearinsäure oder auch mit einer Mischung beider Substanzen Abgüsse erzeugt; die Originale müssen jedoch vorher etwas erwärmt und nach dem Aufguss alle Luftblasen mit einem eingetauchten Pinsel von der Oberfläche verdrängt werden. Da diese Substanzen in der Kupfervitriollösung nicht untertauchen, so ist es zweckmäfsig, durch Einschmelzen von Schrotkörnern das specifische Gewicht dieser Abgüsse zu vermehren, wodurch keinesweges der Schärfe des Abdruckes geschadet wird. In neuester Zeit ist zur Erzeugung von Abdrücken eine Substanz empfohlen worden, welche durch ihre Eigenschaften sich dazu in vorzüglichem Grade eignet. Es ist dies die Guttapercha, ein Harz, welches mit dem Cautschouk sehr viele Aehnlichkeit besitzt, jedoch sich durch die merkwürdige Eigenschaft auszeichnet, in heifsem Wasser zu einer höchst plastischen teigartigen Masse zu erweichen, in diesem Zustande sich in alle Formen pressen zu lassen und nach dem Erkalten ganz die Form zu behalten, in welche es eingepresst wurde.

Sie kömmt im Handel in rohem Zustande, wo sie noch mit Holzspänen und Erde verunreinigt ist, in grofsen Blöcken und Broden vor, aber auch in schon gereinigtem Zustande zu dünnen oder dickeren Tafeln gepresst. Es ist am besten, zu Abdrücken von Münzen oder Medaillen die Guttapercha in gereinigtem Zustande anzuwenden und zwar in jener Qualität, wie dieselbe als Surrogat des Sohlenleders oder der Maschinentreibriemen zu beziehen ist. Man schneidet davon ein entsprechendes Stück ab und lässt dasselbe in allmälig erwärmtem Wasser so lange einweichen, bis es durch seine ganze Masse hindurch weich und biegsam geworden ist. Der Gegenstand selbst, welcher damit abgedruckt werden soll, wird ebenfalls in heifses Wasser eingetaucht, sodann, leicht abgetrocknet, mit der Guttapercha auf eine Metallplatte gelegt und in einer Schraubenpresse einem langsam gesteigerten Drucke ausgesetzt, unter demselben aber bis zur völligen Erstarrung gelassen. Ist der abzudruckende Gegenstand eine Münze oder Medaille, so ist es zweckmäfsig, in dicker Pappe einen runden Ausschnitt zu erzeugen, in

denselben die Münze einzupassen und damit auf die Guttapercha in die Presse einzulegen; es wird dadurch die Entstehung eines Wulstes um den Rand der Medaille verhindert. Der fertige Abdruck wird mit Klebwachs auf eine Kupferplatte aufgekittet und sodann mit Graphitpulver eingerieben, wie dies auch mit den Abdrücken in Siegellack, Wachs und Gyps stattfinden muss. — Das Graphitpulver haftet in Folge seiner Feinheit und Fettigkeit sehr leicht auf der Oberfläche jedes Gegenstandes, der damit eingerieben ist. In früherer Zeit hörte man jedoch viele Klagen über die Unzuverlässigkeit dieser Substanz, indem gerade die feinsten Arten, welche am besten anhaften, ihrer zu grofsen Fettigkeit wegen, wie man sich oft ausdrückte, eine schlecht leitende Oberfläche abgeben, auf welcher sich nur schwierig ein Kupferabsatz bildet und ausbreitet. Man wendet deshalb als metallisches Pulver sehr häufig feines Silberpulver an, wie solches als »ächte Silberbronce« im Handel vorkommt. Seitdem jedoch Dr. Ulsner die Beobachtung machte, dass die zu grofse Fettigkeit des Graphites wesentlich von der diesem Pulver anhaftenden Luft herrührt und dass letztere sich durch gelindes Ausglühen des Graphites entfernen lässt, worauf die Leitungsfähigkeit desselben so vorzüglich wird, wie bei den besten englischen Graphitsorten, ist der Graphit wieder zu vollen Ehren gekommen.

Ein vorzügliches metallisches Pulver ist auch ganz feine Eisenfeile, wie solche als »limatura ferri alcoholisata« in den Apotheken vorräthig gehalten wird.

Eine ganz eigenthümliche Art, Gypsabdrücke mit einer metallischen Oberfläche zu versehen, wurde von Brandely empfohlen. Eine Auflösung von 1 Thl. Phosphor in 4 Thln. Schwefelkohlenstoff dient zum Ueberziehen der Oberfläche des mit Wachs getränkten Gypsmodells. Wenn dieser Ueberzug eintrocknet, lässt er eine dünne Schichte Phosphor zurück. Auf dieselbe wird eine Auflösung von 100 Gramm Feinsilber in 250 Gramm Salpetersäure, mit 1 Litre Wasser verdünnt, mittelst eines Pinsels flüchtig aufgetragen. Die Silberlösung wird von dem Phosphor zersetzt und eine dünne Schichte metallischen Silbers haftet sodann auf der Oberfläche des Gypsmodelles, welcher nun alsogleich in den galvanoplastischen Apparat gebracht wird. Wenn auf eine dieser Arten die Oberfläche eines nicht metallischen Abgusses metallisch leitend gemacht ist, so bildet sich darauf in dem galvanoplastischen Apparat ebenfalls ein Absatz von Kupfer, nur entsteht er nicht, wie bei metallischen Modellen, gleichzeitig auf der ganzen Oberfläche, sondern verbreitet sich allmälig auf derselben. Nachdem der Abdruck einer Medaille auf einer Kupferplatte aufgekittet wurde, muss derselbe ebenfalls noch mit einem sanft ansteigenden Walle von Klebwachs umgeben werden, der, mit Graphit oder Silberbronce gut eingerieben, die Zuleitung von der Kupferplatte zur Oberfläche des Abdruckes vermittelt, so dass von allen Seiten der Absatz des Kupfers gegen die Mitte des Modelles sich verbreitet.

Die Erzeugung von Abgüssen in leichtflüssigen Metalllegirungen, sogenannte Clichèes, ist viel schwieriger auszuführen, wenn man vollkommen fehlerfreie Abgüsse erhalten will, namentlich ist das Anhängen von Luftblasen an dem Originale ein Umstand, welcher meistens fehlerhafte Abdrücke veranlasst, und sich nur dadurch einigermaafsen vermeiden lässt, dass man die leichtflüssige Metallmischung in einem Rohre aus starkem Papier von 6—7 Zoll Höhe, dessen Boden die abzu-

giefsende Medaille bildet, zu eben dieser Höhe aufgiefst. Nach dem Erstarren wird die Metallsäule, deren Basis der Abdruck ist, von demselben in einer Entfernung von ½ Zoll mit einem heifsen Eisen wieder abgeschmolzen. Als Metalllegirung wendet man gewöhnlich das Rose'sche Metall an, welches aus 2 Theilen Wismuth,
1 Theil Zinn und
1 » Blei durch Zusammenschmelzen dieser Metalle gebildet wird und das bereits bei der Temperatur des siedenden Wassers schmilzt. Eine ebenso taugliche Legirung ist Arcet's Metall aus 8 Thln. Wismuth, 5 Thln. Blei und 3 Thln. Zinn. Ein Zusatz von etwas Antimon vermehrt die plastische Eigenschaft der Legirung wesentlich. Wenn diese Legirungen in flüssigem Zustande ausgegossen werden, so bilden sie vor dem Erstarren eine breiige Masse, welche ein Gemenge einer bereits erstarrten und einer noch flüssigen Legirung ist. In diesem Zustande lassen sich durch Einpressen von vorher etwas erwärmten Medaillen recht scharfe Abdrücke erzeugen. Man erzielt gleichfalls gute Abdrücke, wenn man die Münze an einem kleinen Fallwerk ankittet und in den unterbreiteten Ausguss der Metalllegirung in dem Augenblicke von einer Höhe von 8 — 12 Zoll herabfallen lässt, wo dieselbe bereits zu erstarren beginnt, nachdem vorher mit einem Kartenblatte die Oxydschicht weggezogen ist. Wegen des dabei stattfindenden Umherspritzens des flüssigen Metalles umgiebt man das Fallwerk mit einem Gehäuse aus Pappe oder Blech.

b. Elektrotypie.

Der Buchdruckerkunst und insbesondere der Schriftgiefserei gewährt die galvanoplastische Vervielfältigung neuer Arten von Lettern, Vignetten, Randverzierungen u. dgl. grofse Vortheile, vorzüglich durch die Erzeugung von neuen Matrizen, deren Anschaffung früher so kostspielig war. Zur Copirung eines neuen Letternsatzes werden die einzelnen Lettern mit Spatien in einer solchen Ausdehnung umgeben, als die Gröfse der von jeder Letter zu erzeugenden Matrize es erfordert, dieser Satz sodann mit Schnüren festgebunden und an den Rändern mit Wachs umgeben. Man erzeugt alsdann davon einen galvanoplastischen Abdruck und schneidet daraus die einzelnen Matrizen mit einer Säge aus. Dieselben müssen nun noch auf der Rückseite mit Letternmetall zur gehörigen Dicke aufgegossen werden; damit dieser Aufguss sich aber mit dem Kupfer vereinige und fest darauf hafte, muss man ihn zuvor auf der Rückseite verzinnen. Zu diesem Zwecke ist die Anwendung von salzsaurem Zinkoxydammoniak als Löthsalz sehr geeignet, welches in concentrirter Auflösung mittelst eines Pinsels aufgetragen wird. Man erhitzt sodann die Matrize über Kohlenfeuer, indem man die bestrichene Rückfläche mit einer Zinnstange berührt. Sobald das Zinn zu schmelzen beginnt, verfliefst es auch auf der Kupferfläche und verzinnt dieselbe ziemlich gleichförmig, so dass dann der Aufguss von Letternmetall innig an der Matrize haftet.

Zur Copirung von Holzschnitten, sowie zur Erzeugung von Stereotypplatten dürfte die Guttapercha ein ausgezeichnetes Material darbieten, um damit die Matrizen zu bilden. Zur Erzeugung von Stereotypplatten sind bisher mit sehr günstigem Erfolge Abdrücke in Bleifolien als galvanoplastische Modelle benutzt. Diese Folien werden hierzu auf

einem ebenen Werkbrette ausgeglättet, sodann auf einem Leder, dessen nach aufwärtsgekehrte Fleischseite vorher sorgfältig durch Abschleifen mit Bimstein geebnet ist, ausgebreitet und darauf der fest eingerahmte Letternsatz gestellt, derselbe mit Pappe bedeckt und dem allmälig zunehmenden Drucke einer Schraubenpresse ausgesetzt. Die Bleifolie, in welcher sich der Letternsatz abgedruckt hat, wird sodann vorsichtig abgehoben und, auf eine ebene Kupferplatte aufgelegt, in den galvanoplastischen Apparat gebracht.

Die Glyphographie ist eine Nachahmung der Holzschneidekunst durch Hülfe der Galvanoplastik. Sie ist eine Erfindung von E. Palmer in London, und ist in letzterer Zeit von V. Ahner in Leipzig sehr vervollkommnet. In der Anstalt des Herrn Palmer werden die Platten mit dem nöthigen Radirgrunde versehen zubereitet, auf welchen der Künstler die Zeichnung ohne Umkehrung in dem gewünschten Effecte mit einer Nadel radirt, worauf von der Platte eine galvanoplastische Copie erzeugt wird, welche, auf einen Holzblock aufgenietet, zum Abdruck unter der Buchdruckerpresse eben so wie jeder Holzschnitt geeignet ist.

Die Zubereitung der Radirgrundplatten geschieht in folgender Weise. Eine vollkommen ebengeschliffene Kupferplatte wird mit Schwefelleberauflösung angestrichen und dadurch ihre Oberfläche geschwärzt; die mit Wasser abgespülte und gereinigte Platte wird sodann mit einem Radirgrunde versehen, welcher aus einer Mischung von Burgunderpech, weifsem Wachs, Kolophonium, Spermacet und schwefelsaurem Bleioxyd besteht. Diese Substanzen werden zusammengeschmolzen und auf die horizontal auf einem Roste aufgelegte und erhitzte Platte mit einem Pinsel aufgetragen und gleichförmig vertheilt. Die Dicke der Harzschicht beträgt ungefähr $1/4$ W.-Linie.

Auf dieser vorgerichteten Platte lassen sich mit einem Bleistifte wie auf Papier die Zeichnungen entwerfen, welche sodann mittelst einer Radirnadel bis auf die Oberfläche der Platte ausgeführt werden. Dadurch erscheint die radirte Zeichnung in ihrem vollen Effecte und erlaubt dem Künstler, sie diesemgemäfs so weit auszuführen, als er es beabsichtiget.

Als Zeichenstifte dienen gewöhnliche Stahlnadeln, die in einem hölzernen Griffe befestiget sind und eine ihrer Dicke entsprechende Zuschärfung besitzen, ferner andere, deren Spitze nach einer Seite zugeschliffen ist, sowie auch zugespitzte Holzstifte.

Die fertige Radirung wird dem Galvanoplastiker übergeben, welcher nunmehr die mechanischen Beihülfen zur Erzeugung eines geeigneten galvanoplastischen Abdruckes besorgt. Es werden vor allem die breiten weifsen Flächen mittelst einer dicken breiigen Firnissfarbe erhöhet, damit sie nicht überwachsen. Dann wird die Platte copirt und der galvanoplastische Abdruck auf einem Holzklotze befestigt, so dass er mit dem Letternsatze gleiche Höhe erhält und mit diesem vereiniget abgedruckt werden kann.

Von der radirten Platte können auch Gypsabgüsse gemacht und hiervon Stereotypplatten abgegossen werden, und es scheint, als ob dieser Vorgang gegenwärtig in England gebräuchlicher ist, als die galvanoplastische Copirung, da überdies die Druckerschwärze von galvanoplastischen Modellen nicht so gut angenommen wird, als von Stereotypplatten und letztere immer kräftigere Abdrücke liefern. In den ersten

Gypsabdruck werden noch die breiten Lichtstellen vertieft gravirt, was sich in diesem Materiale leicht bewerkstelligen lässt, der Gypsabdruck darauf mit Oel getränkt und ein zweiter Abguss in Gyps erzeugt, welcher erst zum Stereotypgusse benutzt wird.

Wichtiger ist unstreitig die Galvanoplastik für den Kupferstecher und zwar schon in Rücksicht auf die Erzeugung von glatten Platten. Zu diesem Behufe werden auf mechanischem Wege sorgfältig geebnete und polirte Kupferplatten als Modelle benutzt. Dieselben werden vor der Copirung noch mit einem dünnen Silberüberzuge versehen, indem man die fettfreie und mit Tripel polirte Platte mit einer gebäuschten Leinwand, welche mit Silberlösung benetzt ist, schnell und gleichförmig überstreicht. Als Silberlösung dient die Auflösung von Chlorsilber in Cyankaliumlösung, und es ist besser, eine verdünnte Auflösung anzuwenden und die Platte öfter damit anzureiben, als sogleich eine concentrirte Lösung zu nehmen, wodurch leicht Flecke entstehen. Hierauf wird die Platte mit einem Schwamm, unter Zufluss von reinem Wasser, von der Silberlösung gereinigt und sogleich in den galvanoplastischen Apparat gebracht, der schon so vorgerichtet ist, dass er unmittelbar in Gang gesetzt werden kann. Wird damit längere Zeit gezaudert, so geschieht es leicht, dass sich aus der Kupferauflösung Unreinigkeiten auf die Platte absetzen, welche veranlassen, dass die copirte Platte nicht den Glanz und die Politur der Originalplatte besitzt, sondern mit einem nebligen Schleier bedeckt ist, der dann erst mechanisch abgeschliffen werden muss.

Die ersten 2—3 Tage wird die Platte unausgesetzt dem galvanoplastischen Processe unterworfen, später aber täglich bei der Reinigung des Apparates mit einer Feile von allen Knötchen und Rauhigkeiten befreit, so dass die Rückfläche vollkommen eben und glatt wird.

Diese Platten haben bei einem regelmäfsigen Gange der Operation eine solche Weichheit und Gleichförmigkeit der Textur, dass sie dem Künstler, der auf mechanisch zubereiteten Platten mit dem Grabstichel zu arbeiten gewohnt ist, anfangs zu weich vorkommen. Manche ziehen daher vor, die galvanoplastischen Platten mit dem Glättstahle poliren zu lassen, wodurch ihre Oberfläche mehr Zähigkeit bekommt.

Die Copirung gestochener Kupferplatten in jeder Manier des Stiches ist eine Anwendung der Galvanoplastik, welche den Stahlstich entbehrlich macht, indem dadurch die Zahl der Abdrücke ebenso unbegrenzt möglich ist. Es ist vorerst nöthig, von der Originalplatte eine Reliefplatte zu erhalten. Zu diesem Ende wird die gestochene Kupferplatte zuerst von allem Fett und Druckerschwärze durch ein Gemenge von Terpentinöl und Aetzkalilösung mittelst Bürsten gereinigt, hierauf mit Wasser abgespült und mit einem Schwamme, welcher mit sehr verdünnter Schwefelsäure getränkt ist, von der Oxydschichte befreit, sodann abgespült und versilbert. Die Reliefplatte, welche man davon erhält, wird ebenfalls versilbert und davon ein neuer galvanoplastischer Abdruck erzeugt, welcher die galvanoplastische Druckplatte liefert. Die davon genommenen Abdrücke lassen sich von denen der Originalplatte nicht unterscheiden; jede noch so feine Linie ist mit derselben Schärfe und Feinheit wiedergegeben, als im Originalabdruck. Wenn die Originalplatte bereits mit Schrift versehen ist, so

lässt sich dieselbe auf der Reliefplatte wegradiren und die galvanische Druckplatte liefert nun wieder Abdrücke ohne Schrift. Es ist begreiflich, dass selbst im Stiche einer Platte vorkommende Fehler durch die Reliefplatte sich leichter abhelfen lassen und den Künstler in Stand setzen, ganze Partien in der neuen Druckplatte nachzuarbeiten, was sich früher nicht leicht bewerkstelligen liefs.

c. Die Galvanographie

ist eine Erfindung von Prof. Kobell in München, und hat zum Zwecke, Zeichnungen durch Hülfe der Galvanoplastik zu vervielfältigen. Es wird auf eine glatte und versilberte Kupferplatte von dem Künstler eine Tuschzeichnung in Oelfarbe gemalt; so bald die Farbe eingetrocknet ist, wird darauf eine Kupferplatte erzeugt, welche dann unmittelbar zum Abdrucke in der Kupferdruckpresse dient und dieselbe Tuschzeichnung, wie sie der Künstler auf der Platte hervorbrachte, in beliebiger Anzahl von Abdrücken auf Papier wiedergiebt.

Die Bilder werden in einer Farbe gemalt, damit die Tuschzeichnung durch höheres oder flaches Auftragen der Farbe eine Art Relief bildet, welches sich in der galvanoplastischen Platte vertieft darstellt und zur Aufnahme der Kupferdruckfarbe dient, die alle diese Vertiefungen in demselben Verhältnisse ausfüllt und dann an die Oberfläche des Papieres sich anheftet. Um das Malen auf einer glatten polirten Platte einigermaafsen zu erleichtern, hat Hr. Theyer, in dessen galvanoplastischer Anstalt der Galvanographie eine besondere Sorgfalt zugewendet worden ist, die Platten zuerst mit einer matten Versilberung versehen, wodurch schon ein Grundton der Zeichnung gegeben wird. Die hellsten Lichtpartien werden dann auf der galvanoplastischen Platte mittelst des Glättstahles herauspolirt.

Als Farbe dient eine dunkle Oelfarbe, gewöhnlich brauner Ocker oder Eisenroth, nur ist ein gutes Austrocknen der Bilder vor der galvanischen Copirung wesentlich. Es ist ferner zu vermeiden, dass die Oelfarbe mit Glanz auftrockne, weil dann der galvanische Ueberzug an diesen Stellen nicht aufsitzen will und Wärzchen oder knotige Ablagerungen bildet, die gerade die Schattenpartien, an denen dies meistens stattfindet, zerstören. Diesem Uebelstande zu begegnen, hat Theyer die fertigen trocknen Bilder mit einem Anstrich von Kreide oder Tripel, mit Wasser angerieben, versehen. Durch das Eintrocknen desselben zieht die Oelfarbe etwas von der Erdfarbe an sich und beim Abspülen mit Wasser ist dann durch einen Theil der anhängenden Erdfarbe die Oberfläche der Zeichnung mattirt, worauf die galvanoplastische Ablagerung viel regelmäfsiger erfolgt.

Das Einreiben der Zeichnung mit Graphit oder Silberbronce ist durchaus schädlich, weil die galvanoplastische Platte in ihren vertieften Theilen dadurch eine geglättete Oberfläche erhält, so dass die Druckerschwärze nicht darin haftet. Die gelungene galvanoplastische Platte kann übrigens noch von einem Kupferstecher in einzelnen Partien entweder mittelst der Radirnadel oder einer Aquatintaätzung nachgearbeitet und damit der Platte die letzte Feile gegeben werden, was besonders dann von gutem Erfolge ist, wenn der Kupferstecher, in die Manier des Malers eingehend, nur den Mängeln hie und da abhilft, ohne mit seinen Mitteln die Platte ganz zu überarbeiten und dadurch die originelle Darstellung des Malers zu verdecken.

Die Elektrotinte ist eine weitere Erfindung, welche von Theyer in Wien gemacht wurde, und bezweckt, dem Maler eine geeignetere Unterlage zur Ausführung der Tuschzeichnung darzubieten, als dies bei der Galvanographie geschieht. Die Zeichnung wird auf starkem und glattem Zeichenpapier, welches mit einem Ueberzuge von feinem Leim oder Hausenblase versehen ist, mittelst Auflösung von lithographischer Tusche ausgeführt. Es ist dabei nur zu berücksichtigen, dass der Künstler den ganzen Effect mit einmaliger Auftragung der Farbe hervorzubringen suchen und sich hüten muss, die bereits übermalten Partien auszuwaschen, weil sonst der Leimüberzug aufgelöst wird und die Farbe in das Papier eindringt.

Die fertige Zeichnung wird auf der Rückfläche mit einem Schwamme angefeuchtet und mit gefeuchtetem Fliesspapier bedeckt, während die Vorderseite auf feinem Seidenpapier aufliegt. Wenn man sie alsdann mit ihrer Oberfläche auf eine versilberte Kupferplatte legt, die zuvor etwas erwärmt und mit einem trocknen Leinentuche abgerieben ist, und so in langsamen Zuge durch die Kupferdruckerpresse zieht, so löst sie sich von dem Papiere ab, und geht auf die Platte über. Das Papier wird nun vorsichtig abgezogen und die Platte in den galvanoplastischen Apparat gebracht.

Die galvanoplastische Druckplatte liefert Abdrücke, welche den Charakter der Tuschzeichnung vollständig an sich tragen und blofs dadurch sich von der Galvanographie unterscheiden, dass die Manier im Auftragen der Farbe bei beiden Methoden abweicht, wodurch auch die Zeichnung einen anderen Charakter erhält.

Dass auch hier die Nachhülfe des Kupferstechers zur Vollendung wesentlich beitragen kann, wird leicht ersichtlich seyn.

Es bleibt noch übrig, der galvanischen Aetzung radirter Platten zu erwähnen, welche anstatt der gewöhnlichen Aetzung mit Scheidewasser oder Aetzwasser empfohlen ist. Es wird die radirte Platte hierbei in einer Zersetzungszelle, welche mit Kupfervitriollösung gefüllt ist, als Anode mit dem Kupferpole der Batterie verbunden und eine gewöhnliche Kupferplatte als Kathode ihr gegenüber gestellt. Die Aetzung auf galvanischem Wege hat aber bisher keine praktische Anwendung finden wollen, weil die Gestaltung der Zersetzungszelle ein Beobachten des Fortschrittes der Aetzung nicht so leicht möglich macht, wie die bisherige Aetzmethode durch Aufgiefsen der Aetzflüssigkeit auf eine mit einem Wachsrande versehene Platte, welche aufserdem gestattet, jene Partien, welche zu stark angegriffen werden, durch Deckung mit Fett zu schützen.

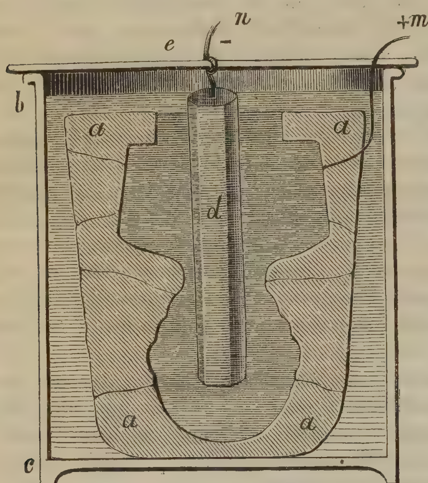
d. Nachbildung und Ueberziehung plastischer Gegenstände.

Wiewohl man anfangs in Folge einiger gelungener Versuche von den Vortheilen der Galvanoplastik als Ersatzmittel des kostbaren und schwierigen Metallgusses grofse Erwartungen hegte, so hat diese Kunst doch bis jetzt eine verhältnissmäfsig sehr geringe Anwendung gefunden, hauptsächlich wegen der vielen Schwierigkeiten, die sich der Ausführung complicirter plastischer Formen mit vielen freistehenden Köpertheilen entgegenstellen. Es sind dabei im Wesentlichen zwei Wege eingeschlagen worden, nämlich die Nachbildung und Ablagerung des Kupfers in Hohlformen, und die galvanoplastische Ueberziehung von plastischen Kunstwerken aus Holz, Thon oder Gyps zum

Schutze derselben vor den Einflüssen der Witterung, sowie als Ersatz des Metallgusses.

Die Ablagerung in Hohlformen ist bisher beinahe nur zur Nachbildung von Büsten oder Vasen angewandt. Zu diesem Ende werden die aus vielen einzelnen Theilen bestehenden Hohlformen durch Einlassen mit Wachs oder Stearin wasserdicht gemacht und auf ihrer Formfläche mit Blattgold oder Graphit überzogen, sodann zusammengesetzt und die einzelnen Theile mit Klebwachs zusammengekittet. Die ganze Hohlform *aaaa*, Fig. 31, wird hierauf in ein Gefäfs *bc* gebracht, welches mit Kupfervitriollösung von 25⁰ B. angefüllt ist. In die Höhlung der Büste wird ein starkes, zu einer zolldicken Rolle zusammengerolltes Kupferblech *d* mittelst eines angenieteten Kupferdrahtes *n* an einem hölzernen Stabe *e* freischwebend eingehängt, und der Draht mit dem negativen Pole der erregenden Batterie verbunden.

Fig. 31.



In Berührung mit der leitend gemachten Oberfläche der Hohlform wird ein dünnes Kupferband *m* in eine Fuge zweier anstofsenden Formtheile eingeklemmt und das freie Ende dieses Metallstreifens mit dem Zinkpole der Batterie verbunden.

Als Batterie wendet man anfangs blofs ein Erregungselement an, und erst, wenn sich die ganze Oberfläche der Hohlform mit Kupfer bedeckt hat, ist es zweckmäfsig, die Stromstärke durch Einschaltung eines zweiten Elementes zu vermehren (s. Fig. 27).

Wenn die Ablagerung des Kupfers an allen Theilen wenigstens die Dicke eines mäfsig starken Kupferbleches erreicht hat, wird die Hohlform herausgehoben, die einzelnen Formtheile abgelöst und die vorstehenden Kanten mittelst eines Schabeisens abgenommen. Die Büste wird dann mit einer Bürste, die mit Terpentinöl benetzt ist, gereinigt, darauf mit etwas verdünnter Schwefelsäure abgebeizt, und schliefslich, um ihr ein gleichförmiges und gefälliges Aeufsere zu verschaffen, in einer geräumigen Zersetzungszelle noch mit einem dünnen Ueberzuge von galvanisch gefälltem Kupfer versehen, wozu 5 bis 6 Stunden genügen.

Aus der Zersetzungszelle herausgenommen wird sie durch Abspülen mit schwach angesäuertem Wasser von der anhängenden Kupfervitriollösung gereinigt und sodann mit trockenen Sägespänen schnell abgetrocknet. Dieser Ueberzug besitzt eine frische fleischrothe Farbe mit einem eigenthümlichen krystallinischen Schimmer, welcher sich lange Zeit erhält, wenn die Gegenstände unter Glas aufbewahrt und besonders vor der Berührung mit feuchten Händen bewahrt werden.

Von kleineren Figuren werden auch Abgüsse in leichtflüssiger Metalllegirung erzeugt und diese in einer Zersetzungszelle mit einem nicht zu dicken Ueberzuge von Kupfer versehen, welcher besonders dann sehr gleichförmig ausfällt, wenn die Zersetzungszelle ziemlich geräumig ist, so dass die als Anode angewandte Kupferplatte, welche cylindrisch zusammengebogen ist, überall in einem Abstande von 2—3 Zoll von der Oberfläche der Figur sich befindet.

Die Figur wird täglich zwei Male herausgenommen, mit Wasser abgespült und mit einem Schabeisen sorgfältig abgekratzt, um das Entstehen von warzenförmigen Erhabenheiten zu verhindern, sodann wieder mit etwas verdünnter Schwefelsäure abgebeizt und in der Zersetzungszelle, welche mit filtrirter Kupfervitriollösung gefüllt ist, von Neuem der Einwirkung eines mäſsigen galvanischen Stromes ausgesetzt, wodurch sich der Absatz auf eine vollkommen gleichförmige Weise vermehrt.

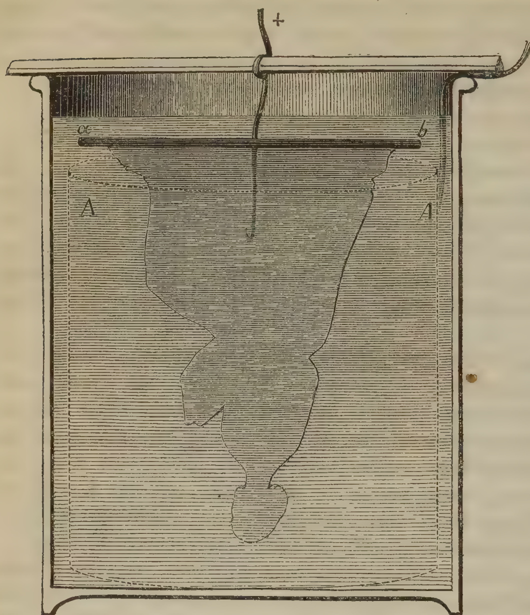
Hat der Ueberzug eine genügende Dicke erreicht, so wird die Metalllegirung ausgeschmolzen, indem man die Figur, mit ihrer nicht überzogenen Bodenfläche nach abwärts gekehrt, in einen Topf mit siedendem Wasser einsenkt. Sobald die Metalllegirung ausgeflossen ist, wird die Figur vorsichtig abgetrocknet und wieder mit einer Mischung von Wachs und Stearin ausgegossen. Nach vollständiger Reinigung der Oberfläche mit Terpentinöl und Schwefelsäure geschieht die Färbung derselben in der Zersetzungszelle in der angegebenen Weise.

Die Ueberziehung von Gypsfiguren mit einer galvanoplastischen Hülle von Kupfer wird in ähnlicher Weise bewerkstelligt, erfordert aber vor allem eine vollständige Wasserdichtmachung mit Wachs. Da dies bei gröſseren Figuren nur sehr unvollständig geschehen kann, so lässt man sie lieber mit Kopalfirniss ein, wobei nur zu beachten ist, dass jeder Anstrich vollkommen trocken werde; erst dann, wenn der Firniss nicht mehr in den Gyps eindringt, sondern auf der Oberfläche stehen bleibt, wird die Figur mit Blattgold überzogen und in die Zersetzungszelle in verkehrter Stellung eingehängt.

Ein sehr lästiger Uebelstand bei der Bildung des Kupferüberzuges sind die längs der überstehenden Oberfläche der Figur sich absetzenden erhabenen Streifen, deren Entstehung sich dadurch erklären lässt, dass die Kupferauflösung, durch den Absatz von Kupfer entsättigt, an der Oberfläche der Figur in die Höhe steigt, dabei aber durch ihre nunmehrige stärkere Leitungsfähigkeit immer mehr Kupfer abgiebt, als an jenen Stellen, welche mit concentrirter Auflösung umgeben sind. Gewöhnlich giebt dazu eine kleine warzenförmige Erhabenheit Veranlassung. Oefteres Bewegen und Aufmischen der Kupfervitriollösung verhindern theilweise die Entstehung der Streifen; vollständiger erreicht

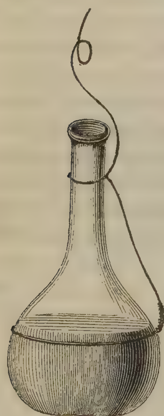
man dieses aber nach Waidele durch die Anwendung einer Deckplatte *a b*, Fig. 32, von Kupferblech, welche über die hervorragendsten Theile der Figur um 1 — 1½ Zoll übersteht. Es wird dadurch der Strömung der entsättigten Auflösung eine Richtung ertheilt, welche sie von der Oberfläche der Figur allmälig entfernt.

Fig. 32.



Eine sehr häufige und zweckmäſsige Anwendung der Galvanoplastik besteht in der Ueberziehung von Geräthschaften von Glas oder Porzellan, wie Retorten, Kolben, Abrauchschalen, Tellern, Schüsseln und Kasserolen mit Kupfer. Um die Oberfläche des Glases oder Porzellans leitend zu machen, wird dieselbe zuerst mit etwas Leinölfirniss angefettet, und der klebrige Ueberzug nach einiger Zeit mit Graphitpulver eingerieben. Der darauf gebildete Kupferüberzug löst sich in der Wärme freilich wieder los; er muss sich deshalb bei Kolben und Retorten bis über die gröſste Wölbung ausdehnen. Ein umgewundener Kupferdraht setzt den Ueberzug mit dem negativen Pol des elektromotorischen Elementes in leitende Verbindung. Sehr zweckmäſsig ist die Anwendung der Eisenfeile als Metallpulver, weil dieser Ueberzug sich schon beim Eintauchen in die Kupfervitriollösung in einen Kupferüberzug verwandelt, welcher sich schnell vermehrt, wenn die Verbindung mit der Batterie schon beim Einsenken in die Zersetzungszelle hergestellt ist und der galvanoplastische Process sogleich beginnen kann.

Fig. 33.



Dr. Elsner hat die Beobachtung gemacht, dass auf einer rauhen Oberfläche von Glas oder Porzellan das Graphitpulver nicht nur ohne Firniss gut haftet, sondern auch der gebildete Kupferüberzug sich nachher selbst bei Anwendung der Wärme nicht mehr ablöst. Um die glatte Oberfläche von Glas oder Porcellan matt zu machen, werden diejenigen Stellen, welche mit Kupfer überzogen werden sollen, der Einwirkung der flusssauren Dämpfe ausgesetzt, welche man durch gelindes Erwärmen eines Breies von Flussspathpulver und englischer Schwefelsäure, aus einem

Gefäſse von Blei entwickelt. Diejenigen Theile, welche von dem Ueberzuge frei bleiben sollen, werden vorher mit einem Firnisse überzogen, welcher dadurch bereitet wird, dass man gleiche Theile Mastix und Asphalt zusammenschmilzt und sodann im Wasserbade mit Terpenthinöl zu einem dicklichen Firnisse auflöst.

Die mattgeätzte Oberfläche wird mit Wasser gereiniget, getrocknet und mittelst einer weichen Bürste mit frischgeglühtem Graphitpulver eingerieben.

Bei dem Ueberzuge von Porzellanschalen, Tellern u. s. w. ist es zweckmäſsig, denselben um den Rand etwas übergreifen zu lassen, wodurch der Kupferüberzug eine gesicherte Befestigung erhält.

Der fertige Ueberzug wird mit einem Schabeisen von allen Knötchen befreit und sodann mit Schmirgelpapier glatt geschliffen. Es lassen sich daran Henkel und Handgriffe aus Kupfer oder Messingblech mit Zinnloth anlöthen und durch einen erneuerten Ueberzug mit Kupfer mit der Masse desselben vereinigen. Nicht zu übersehen ist jedoch dabei das Anbeizen der Kupferoberfläche mit etwas Salpetersäure, um den neuen Ueberzug mit dem früheren fest zu vereinigen, da er sich sonst leicht ablösen würde. —

Wd.

Gammaharz s. Colopholsäure. Bd. II. S. 332.

Gang. Sowohl die Beobachtungen des Geognosten, als die Erfahrungen des Bergmanns haben es herausgestellt, dass die Erdrinde — wenn man hierunter den uns bis jetzt zugänglich gewesenen Theil des festen Erdkörpers versteht — keine homogene Masse bildet, sondern aus mancherlei Gebirgsarten (s. d.) zusammengesetzt ist. Wäre die Bildung der Erdrinde eine in Zeit und Raum überall gleichmäſsig fortschreitende gewesen, so würden sich uns die verschiedenen Formationen (s. d.) und die ihnen untergeordneten Formations-Glieder (Gebirgsarten) als eben so viele concentrische, den Erdkern umschlieſsende Schalen darstellen. Die Tendenz zu einer solchen Anordnung finden wir in allen Gegenden der Erde ausgesprochen; zugleich aber stoſsen wir auf Verhältnisse, welche darthun, daſs diese Tendenz durch abnorme Bildungsvorgänge oftmals in ihrer Wirkung beschränkt wurde. Das ungestörte Uebereinanderliegen der Formationen und Gebirgsarten auf horizontalen Schichtflächen (s. Schichtung) findet im Ganzen seltener Statt, als das Abweichende von einem solchen Bau. Allein nicht bloſs in den unregelmäſsigen Grenzen-Verhältnissen, d. h. in den Contouren ganzer Formations-Glieder geben sich Abnormitäten im geologischen Bildungs-Processe zu erkennen, sondern wir werden auch auf solche hingeführt, wenn wir mit unseren Untersuchungen in's Innere der Formations-Glieder d. h. in die Gesteinsmassen selbst eindringen. Nur selten gewahren wir hier eine Gleichartigkeit, wie sie stattfinden müsste, wenn die Bildung solcher Massen eine sich stets und überall gleichbleibende gewesen wäre, und wenn auch auf die bereits gebildeten Gesteine keine späteren Vorgänge verändernd eingewirkt hätten. Der Geognost bezeichnet uns z. B. ein sehr wichtiges Formations-Glied mit dem Namen Gneus; untersuchen wir jedoch dasselbe innerhalb seiner ausgedehnten Grenzen, so treffen wir an vielen Orten kleinere Partien mineralischer Massen darin, welche eine von der des Gneuses mehr oder weniger fremdartige Beschaffenheit

zeigen. Diese in allen Gebirgsgesteinen auftretenden fremdartigen Mineralpartien sind dem Geologen wegen des Räthselhaften ihrer Entstehung stets von hohem Interesse gewesen, und man hat es daher weder an ihrer Klassification, noch an Theorien über ihre Genesis fehlen lassen. Die möglichste Begründung der letzteren durch genaue Beobachtungen und auf Gesetze der Chemie und Physik ist jedoch erst ein Fortschritt der neueren Geologie.

Die fremdartigen Mineralpartien lassen sich in Bezug auf ihre Gestalt und Lage in 3 Hauptklassen bringen, in Gänge, Lager (s. d.) und Stöcke oder Nieren (s. d.). Gänge nennt man dieselben, wenn sie eine mehr oder weniger deutlich ausgeprägte plattenförmige Gestalt besitzen, und wenn ihre beiden gröfsten Begrenzungsflächen mit den Schichtungsflächen des angrenzenden Gesteines nicht parallel laufen. Ist letzteres ein ungeschichtetes (abnormes) Gestein, so kann eine etwa darin vorkommende fremdartige Mineralpartie von der erwähnten Gestalt nur zu den Gängen gerechnet werden.

Einer Klassification der Gänge können sehr verschiedene Principien zu Grunde liegen. Für unseren Zweck sind besonders zwei Arten der Eintheilung von Wichtigkeit, nämlich 1. nach der Beschaffenheit der die Gänge constituirenden Mineralmassen, und 2. nach der Entstehungsweise derselben.

Zufolge der ersten Eintheilungsart zerfallen die Gänge in 1. Schuttgänge, 2. Gebirgsmassengänge, 3. Gesteinsgänge und 4. Erzgänge. Unter Schuttgänge begreifen wir hier alle diejenigen Gänge, welche entweder aus losen oder doch jedenfalls aus solchen Mineralmassen bestehen, bei denen eine mechanische Anordnung der Theile unverkennbar und vorherrschend ist. Hierher gehören also z. B. Gänge, welche aus Diluvial- oder Alluvial-Massen bestehen, welche durch Massen von sandsteinartiger, kalksteinartiger, ockriger, thoniger, mulmiger, breccienartiger und ähnlicher Beschaffenheit gebildet werden. Bei den Gebirgsmassen-, Gesteins- und Erz-Gängen giebt sich dagegen, sowohl durch Anordnungsweise als vorherrschende Krystallinität ihrer Theile, eine unzweifelhaft chemische Bildung ihrer Massen zu erkennen. Gebirgsmassengänge heifsen derartige Gänge, wenn sie aus krystallinischen Silikat-Gebirgsarten, wie z. B. Granit, Porphyr, Grünstein u. s. w., bestehen, gleichviel ob sie übrigens Erze bei sich führen oder nicht; Gesteinsgänge heifsen dieselben, wenn sie von krystallisirten, nicht metallischen und nicht als Gebirgsarten auftretenden Mineralien, wie Quarz, Flussspath, Schwerspath, Kalkspath, Gyps u. s. w., constituirt werden; Erzgänge nennt man sie, wenn Erze in ihnen vorkommen, vorausgesetzt, dass sie übrigens nicht die Beschaffenheit der Gebirgsmassengänge besitzen. Völlig naturgetreu ist diese Eintheilung nicht, weil, wie in so vielen ähnlichen Fällen, in der Natur keine so scharfen Grenzen auftreten, wie wir bei einer Klassification anzunehmen genöthigt sind; inzwischen fällt es wenigstens nicht schwer, die bei weitem gröfsere Anzahl der Gänge einer dieser Klassen unterzuordnen.

Von den Schuttgängen sind nur diejenigen für den Chemiker von Interesse, welche ursprünglich zu einer der anderen drei Gangklassen gehörten, durch spätere zerstörende Einwirkungen aber Veränderungen erlitten, welche ihre Versetzung in die erste Gangklasse motiviren. Von den anderen Gängen ist hier Folgendes zu erwähnen. Das Ge-

stein der Gebirgsmassengänge pflegt im Allgemeinen von derselben Beschaffenheit zu seyn, wie das der entsprechenden grofsen Gebirgsmassive. Zuweilen ist es jedoch der Fall, dass in der Nähe der Saalbänder (der Grenzflächen zwischen dem Ganggestein und dem Nebengestein) gewisse Mineralien — Contact-Producte — auftreten, welche in gröfserer Entfernung davon nicht vorhanden sind. Eins der am häufigsten vorkommenden Contact-Producte ist der Schwefelkies; seltener treten Flussspath und einige andere Mineralien als solche auf. Nicht sowohl die Gangmasse in der Nähe der Saalbänder zeigt sich bei manchen (besonders Grünstein- und Phorphyr-) Gängen mit Schwefelkies impregnirt, sondern mitunter auch das Nebengestein. Drusenräume und andere Höhlungen kommen in den Gebirgsmassengängen im Allgemeinen nur selten vor; dagegen treten in einigen Granitgängen als accessorische Gemengtheile Mineralien auf, von denen mehrere, wegen ihrer seltenen Bestandtheile und ihrer merkwürdigen Eigenschaften, sowohl für den Geologen als für den Chemiker interessante Seiten darbieten. Solche Mineralien sind Gadolinit, Orthit, Allanit, Ytterspath, Polykras, Zirkon, Malakon, Polymignit, Wöhlerit, Eucolit, Beryll, Topas u. s. w. Mehrere dieser Mineralien hat man allerdings zugleich auch, einige sogar ausschliefslich, in gröfseren granitischen Gesteinsmassen gefunden, welche den Gang-Charakter nicht deutlich an sich tragen, bei genauerer Untersuchung sich aber gleichwohl als sehr im Grofsen entwickelte Gangmassen zu erkennen geben. Manche Gesteinsgänge und Erzgänge besitzen eine ähnliche Structur wie die Gebirgsmassengänge; weit häufiger aber enthalten sie in Drusenräumen entwickelte Krystall-Individuen. Als besonderes Kriterium für viele dieser Gänge ist ferner die regelmäfsige Anordnung der sie constituirenden krystallisirten Mineralien zu erwähnen. Am häufigsten wird eine schichtweise Anordnung parallel den Saalbändern angetroffen, und zwar so, dass jedes der betreffenden Mineralien in zwei Schichten (Platten) vorkommt und dass zu beiden Seiten der Gangmitte eine vollkommen symmetrische Anordnung stattfindet. Es giebt z. B. Gänge, deren Gangmasse zunächst den Saalbändern aus Quarzkrystallen besteht, welche auf dem Nebengestein aufgewachsen sind; auf diese Quarzschichten haben sich — also näher der Gangmitte — Schichten von Schwerspath abgesetzt, auf diese alsdann Schichten von Flussspath, auf diese wieder Schichten von Kalkspath und auf diese endlich Schichten oder doch einzelne Partien von Bleiglanz und Fahlerz, welche die Gangmitte einnehmen. Welche Entstehungsart man auch einem solchen Gange zuschreiben will, jedenfalls ist es klar, dass die verschiedenen Gangmineralien hinsichtlich ihres Bildungsalters in derselben Ordnung stehen, in welcher sie vom Saalbande nach der Gangmitte hin auf einander folgen. Durch zahlreiche Beobachtungen hat man gefunden, dass das Bildungsalter oder — was dasselbe sagen will — die Uebereinanderfolge der Gangschichten nicht stets vom Zufall abhängig ist, sondern dass vorzugsweise gewisse Mineralien als die älteren — äufseren —, andere als die jüngeren — inneren — auftreten. Auch pflegen einige Mineralien einander zu begleiten, d. h. entweder beide in Nachbarschichten vorzukommen oder beide nicht vorhanden zu seyn. Diese und ähnliche Thatsachen, welche bisher keine gebührende Würdigung fanden, werden später gewiss einmal wichtige Stützpunkte für Schlüsse hinsichtlich der Ganggesteins-Genesis abgeben.

Zufolge der zweiten Eintheilungsart — nach der Entstehungsweise — zerfallen die Gänge in 1. Spaltengänge und 2. Ausscheidungsgänge. Werner war der erste, welcher es mit hinreichenden Beweisgründen darthat, dass, wenn auch nicht — wie er glaubte — alle Gänge ohne Ausnahme, doch jedenfalls sehr viele derselben als ausgefüllte Spalten im Gebirgsgesteine zu betrachten seyen. Diejenigen Gänge, denen eine solche Entstehungsweise nicht zugeschrieben werden kann, belegt man mit dem Namen Ausscheidungsgänge, indem es den Anschein hat, als wäre ihre Masse dem Gebirgsgestein ursprünglich beigemengt gewesen, hätte sich aber später durch chemische Attraction zusammengezogen und in der Gestalt eines Ganges ausgeschieden. Die Merkmale zur Unterscheidung der Spaltengänge von den Ausscheidungsgängen finden sich keinesweges stets so deutlich ausgeprägt, dass in dieser Hinsicht kein Zweifel entstehen könnte; nicht immer nämlich besitzen erstere so scharfe und geradflächige Saalbänder, wie man vermuthen sollte, und nur mitunter lassen sich scharfkantige Bruchstücke des Nebengesteins in ihnen auffinden, während es andererseits Ausscheidungsgänge mit sehr markirten Contouren giebt, ja selbst mit Einschlüssen des Nebengesteins, welche Bruchstücken sehr ähnlich sehen. Zur theilweisen Erklärung dieser Verhältnisse ist der Umstand zu berücksichtigen, dass natürlich nicht alle Spalten in vollkommen festem Gesteine zu entstehen brauchten, sondern dass auch in nicht völlig erhärteten und sogar in breiartigen Gebirgsmassen Zerreifsungen vor sich gehen konnten. —

Nur den vereinten Bestrebungen des Geognosten, Physikers und Chemikers kann es mit der Zeit gelingen, folgende Fragen in Betreff der Gang-Genesis genügend zu beantworten. 1. Welche von den Schutt-, Gebirgsmassen-, Gesteins- und Erz-Gängen sind zu den Spalten-, und welche zu den Ausscheidungs-Gängen zu zählen? 2. Durch welche Ursachen entstanden die Gangspalten? 3. Auf welche verschiedene Arten wurden die Gangspalten ausgefüllt? 4. Welche Kräfte sind bei der Bildung der Ausscheidungsgänge thätig gewesen? Der jetzige Standpunkt der Wissenschaft gestattet nur eine theilweise Beantwortung dieser Fragen und giebt hierbei nicht immer vollkommen sichere Garantien für die Richtigkeit derselben.

1. Welche von den Schutt-, Gebirgsmassen-, Gesteins- und Erz-Gängen sind zu den Spalten-, und welche zu den Ausscheidungs-Gängen zu zählen? Dass die Schuttgänge in vielen Fällen zu den Spaltengängen gerechnet werden müssen, bedarf keiner Erläuterung. Nur bei denjenigen Schuttgängen, welche als durch chemische Kraft zerstörte Gebirgsmassen-, Gesteins- oder Erz-Gänge betrachtet werden müssen, kann dies zweifelhaft seyn und einer näheren Untersuchung anheimgestellt bleiben. Die Gebirgsmassengänge geben sich, wenn sie in geschichteten Gebirgsarten auftreten, in der Regel als Spaltengänge zu erkennen; kommen sie dagegen in ungeschichteten krystallinischen Gebirgsarten vor, so ist die Entscheidung oft sehr schwierig und erfordert genaue Prüfungen durch den Chemiker und Mineralogen. Die Gesteins- und Erz-Gänge gehören ebenfalls theils zu den Spalten-, theils zu den Ausscheidungs-Gängen, lassen aber hinsichtlich dieser Sonderung häufig manche Zweifel übrig. Diejenigen dieser Gänge, deren Saalbänder mit Krystall-Krusten überzogen sind,

dürften wohl unzweifelhaft zu den Spaltengängen gehören, um so mehr, wenn sich in der Gangmitte leere Räume finden.

2. Durch welche Ursachen entstanden die Gangspalten? Eine Zerreifsung der Gebirgsmassen kann in Folge von Erschütterung, Hebung, Senkung, Zusammenziehung durch Abkühlung oder Austrocknung, Ausdehnung durch Erhitzung stattgefunden haben. Berücksichtigt man ferner, welche verschiedenen Umstände einer solchen Erschütterung, Hebung, Senkung u. s. w. möglicherweise zu Grunde liegen können, so wird man einräumen müssen, dass die letzten Ursachen der Gangspalten sehr mannigfaltiger Art und für specielle Fälle schwierig ausfindig zu machen sind.

3. Auf welche verschiedene Arten wurden die Gangspalten ausgefüllt? Als mögliche Arten einer solchen Ausfüllung ergeben sich hauptsächlich folgende: a. Einschüttung loser Massen (Schuttgänge). b. Zerstörung der ursprünglichen Gangmasse durch mechanische oder chemische Ursachen (Schuttgänge). c. Einführung flüssiger oder breiartiger Massen, deren Weichheitszustand wahrscheinlich nicht immer ausschliefslich durch Hitze bewirkt wurde. Letzteres ergiebt sich besonders aus der Beschaffenheit mancher Granitgänge (s. Granit), gewinnt aber auch durch andere Verhältnisse an Wahrscheinlichkeit. Eine solche Ausfüllungsweise scheint nicht blofs bei den Gebirgsmassengängen — soweit dieselben zu den Spaltengängen gehören — stattgefunden zu haben, sondern auch bei einigen Gesteins- und Erz-Gängen, welche die Structur der ersteren besitzen. d. Einströmung und Condensation dampfförmiger Massen. Wenn auch die Ausfüllung der Gangspalten durch Sublimation seltener vorgekommen seyn dürfte, als einige Geologen annehmen, so darf man doch dieselbe durchaus nicht gänzlich verwerfen. Nicht allein bei der Bildung neuerer, evident vulkanischer Gänge ist sie thätig gewesen, sondern allem Anscheine nach auch bei manchen älteren Gesteins- und Erz-Gängen. Oft aber ist es schwierig auszumachen, ob gewisse Gang-Mineralien dieser oder der folgenden Ursache ihre Entstehung verdanken. e. Einströmung von Solutionen und krystallinischer Absatz aus denselben. Diese Solutionen sind gewiss in vielen Fällen von unten in die Gangspalten eingeführt worden; in manchen anderen scheinen sie aber ihren Ursprung im Nebengestein gehabt zu haben und durch die Gangwände in den Spaltenraum eingedrungen (ausgeschwitzt) zu seyn. Als Solutions-Mittel dürfte besonders kohlensäurehaltiges, mehr oder weniger erhitztes und unter hohem Druck befindliches Wasser eine Hauptrolle gespielt haben; aber auch kohlensäurehaltiges Wasser von gewöhnlicher Temperatur hat unzweifelhaft in dieser Weise gewirkt. Dass die krystallisirten Ausfüllungsmassen zahlreicher Gesteins- und Erz-Gänge auf solchem, nicht aber auf feurigem Wege gebildet wurden, giebt sich bei ihrem näheren Studium deutlich zu erkennen. So z. B. kann ein Erzgang, welcher Bleiglanzkrystalle enthält, auf die sich wieder Quarzkrystalle abgesetzt haben, unmöglich durch Einführung feurig flüssiger Massen und wohl eben so wenig durch Sublimation gebildet worden seyn. Die oben erwähnte schichtweise Anordnung der Gangmineralien lässt sich in der Regel nur durch Absatz aus Solutionen oder durch Sublimation erklären; letztere muss aber, wegen verschiedener Kriterien, oftmals ausgeschlossen bleiben.

Die Ausfüllungsarten c, d und e setzen zum Theil im Erd-

innern grosse Vorräthe von den die Gänge constituirenden Massen voraus. Bei den Gebirgsmassengängen führt dies zu keinen erheblichen Schwierigkeiten in der Vorstellung, wohl aber bei gewissen Gesteins- und Erz-Gängen. Zwar bestärkt das verhältnissmäſsig hohe specifische Gewicht des ganzen Erdkörpers (ungefähr = 5) die Annahme metallischer Massen in seinem Kerne, aber man sollte meinen, dass, wenn diese Massen hier vermittelst Schmelzung gemischt sind, die Erzgänge ihre Abstammung aus diesem gemeinschaftlichen unterirdischen Schmelzheerde durch ihre Beschaffenheit verrathen, nämlich groſsentheils aus fast denselben Mineralien zusammengesetzt seyn müssten. Nun findet man allerdings nicht bloſs innerhalb enger Distrikte, sondern auch in weit von einander entfernt liegenden Gegenden gewisse Erz-Gänge von sehr ähnlicher Constitution, allein im Allgemeinen läſst sich die Beschaffenheit der Erzgänge keinesweges auf einen Normaltypus zurückführen. Die Verschiedenheit derselben hinsichtlich der sie constituirenden Mineralien ist ungleich gröſser als die der Gebirgsmassengänge. Selbst wenn wir annehmen, daſs die im Erdinnern befindlichen geschmolzenen Erzmassen, gleich den geschmolzenen Gebirgsmassen, sich durch lange Zeiten der Ruhe in Schichten verschiedener Schwere abgesondert haben, erreicht unsere Erklärung noch nicht das gewünschte Ziel. Näher kommen wir demselben dagegen, wenn wir — unter der Annahme eines geschmolzenen Erdkernes — folgende wesentliche Umstände berücksichtigen. Durch unmittelbaren Erguss der geschmolzenen inneren Erzmasse in eine Gangspalte möchte wohl kein einziger der durch Bergmannshand untersuchten Erzgänge entstanden seyn. Wahrscheinlich gehörte eine Reihe verschiedenartiger Vorgänge dazu, um die Erze und die sie begleitenden Mineralien aus der Tiefe, gewissermaſsen von Stufe zu Stufe, bis in die Nähe der Erdoberfläche zu bringen. Ein und dieselbe Erzmasse wurde dadurch im Laufe der Zeiten mehrfachen Einwirkungen der Hitze, der Solutions-Mittel und möglicherweise noch anderer Agentien ausgesetzt. Die Producte der Sublimation wurden wahrscheinlich nicht bloſs durch die Verschiedenheit der Hitzgrade, sondern zuweilen auch durch die Gegenwart gewisser sich dabei entwickelnden Gase (Wasserdampf, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff u. s. w.) modificirt, und eine analoge Modification fand in Betreff der Bildung von Solutionen und der sich daraus absetzenden Substanzen Statt So konnte es geschehen, daſs die Erze und die sie begleitenden Mineralien an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten in mehr oder weniger verschiedener Gruppirung und Art bis in die Gangspalten der äuſsersten Erdschicht gelangten. Aber auch hier ist die Geschichte ihrer Bildung zum Theil noch nicht geschlossen; es standen ihnen hier nicht selten neue chemische Processe bevor, welche den originalen Zustand der Gangmasse in mehr als einer Hinsicht veränderten.

4. Welche Kräfte sind bei der Bildung der Ausscheidungsgänge thätig gewesen? Dass die Krystallisationskraft und in gewissem Grade auch die Schwerkraft hierbei eine Rolle gespielt haben müssen, ist einleuchtend. In diesen beiden Kräften findet unser Erklärungsversuch jedoch keine hinlängliche Unterstützung. Die Gestalt und Lage mancher Ausscheidungsgänge macht es wahrscheinlich, dass auch andere gestaltende und anordnende Kräfte hierbei mitwirkten, denen wir zwar einen Namen geben aber in der Erkenntniss

nicht erheblich näher rücken, wenn wir sie elektrische, galvanische oder magnetische Kräfte nennen. —

Die Aufstellung von Gang-Theorien, besonders in Bezug auf die Erzgänge, ist oftmals in dem Sinne unternommen worden, dass man die Entstehung solcher Gänge auf einen einzigen — zu verschiedenen Zeiten der Erdentwicklung wiederholten oder auch fortdauernd thätigen — chemischen Act zurückzuführen suchte. Derartige Theorien finden natürlich zahlreiche Widersprüche in der Natur. Eine Geschichte der Entstehung der Gänge zu liefern, ist bis jetzt unmöglich. Alles, was wir in dieser Beziehung zu thun vermögen, besteht in einer aus genauem Naturstudium abgeleiteten Bildungsgeschichte einzelner Gänge. Seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts, vorzüglich aber in den neuesten Decennien, hat das Studium der Gänge viele Forscher beschäftigt, wodurch eine Summe von Thatsachen erbeutet worden, welche dem Chemiker bereits manchen Blick in die Gang-Genesis gestattet haben. Instructive Gang-Monographien finden sich unter anderen in folgenden Werken und Abhandlungen: v. Trebra, Erfahrungen vom Innern der Gebirge (1785) — Werner, neue Theorie von der Entstehung der Gänge (1791. Zu vergleichen mit v. Beust, Kritik der Werner'schen Gang-Theorie, 1840.) — W. v. Charpentier Beobachtungen über die Lagerstätten der Erze (1799). — Freiesleben, Beiträge zur Naturgeschichte der Gänge [1]). — Neuere Schriften: Dufrenoy, E. de Beaumont, Perdonnet et Coste, voyage métallurgique en Angleterre. (Auch in Ann. des mines). — Henwood, on the metalliferous deposits of Cornwall and Devon [2]). — Henwood, über die Kreuze von Erzgängen [3]). — Henwood, über Gangbildungen [4]). — Zwei Aufsätze von John Taylor über Gänge, im Report of the meeting of the Britisch Assoc. for the Adv. of Science, 1832 und 1833. — v. Weissenbach, Abbildungen merkwürdiger Gangverhältnisse aus dem Sächsischen Erzgebirge. — v. Beust, Skizze der wichtigsten Porphyrgebilde zwischen Freiberg, Frauenstein u. s. w. — v. Leonhard, die Basaltgebilde in ihren Beziehungen zu normalen und abnormen Felsmassen. — Al. Brogniart, Becquerel und E. de Beaumont, Bericht über Fournet's Abhandlung von dem Gebirge und den Erzgängen in der Gegend von l'Arbesle [5]). — Fournet, sur quelques circonstances de la cristallisation dans les filons [6]). — Fournet, die Erzgänge und ihre Beziehungen zu den Eruptivgesteinen (übersetzt von Cotta). — Fournet, Vereinfachung der Lehre von den Gängen (übers. von H. Müller). — Burat, gites metallifères. — Burat, traité de géognosie (T. III., Abhandl. v. Fournet). — Rufsegger, über Gangverhältnisse in Rauris [7]). — Bauer, die Silber-, Blei- und Kupfergänge von Holzappel a. d. Lahn [8]) — Bischof, über die Entstehung der Quarz- und Erzgänge [9]). — Fuchs, Beiträge zur Lehre von

[1]) Moll's Jahrbuch der Berg- und Hüttenkunde. Bd. IV. Liefrg. 2.

[2]) Transactions of the Royal Geol. Soc. of Cornwall, Vol. IV. p. 1. Theilweise auch in Karsten's Archiv für Min., Geogn., Bergb. und Hüttenk. Bd. X. S. 535, mit Anmerkungen von v. Dechen. [3]) Karsten's Archiv, Bd. VII. S. 220.

[4]) v. Leonhard und Bronn's Jahrb. 1840. S. 489, kurzer Auszug aus Edinb. new phil. Journ. Vol. XXII. p. 152. [5]) v. Leonhard und Bronn's Jahrb. 1838. S. 95. [6]) Ann. de chim. et phys. T. LXVIII. S. 387. [7]) v. Leonhard und Bronn's Jahrb. 1835. Seite 317 und 455. [8]) Karstens Archiv, Bd. XV. S. 137. [9]) v. Leonhard und Bronn's Jahrb. 1844. S. 257.

den Erzlagerstätten. — Cotta, Gangstudien oder Beiträge zur Kenntniss der Erzgänge. (Bis jetzt ist das 1te Heft erschienen, welches einen Aufsatz v. Weissenbachs über Gangformationen enthält). — Keilhau, Christiania's Uebergangs-Territorium [10]). — Keilhau, über den Bau der Felsenmasse Norwegens [11]). — Daubrée, mémoire sur les dépots metallifères de la Suède et de la Norvège [12]). — Th. Scheerer, über den Norit und die auf der Insel Hitteröe in dieser Gebirgsart vorkommenden mineralienreichen Granitgänge [13]). *Th. S.*

Gangart nennt der Bergmann die in den Erzgängen das Erz begleitenden nicht metallischen, mitunter aber auch alle diejenigen — gleichviel ob metallischen oder nicht metallischen — Mineralien, welche das als Gegenstand des betreffenden Bergbaues abgebaute Erz begleiten. *Th. S.*

Garanceux, *Garancée.* Die Beobachtung, dass der Krapp, welcher in so grofser Menge in der Baumwollenfärberei und beim Zeugdruck verwendet wird, beim Ausfärben seinen Farbstoff keinesweges vollständig abgiebt, sondern eine nicht unerhebliche Menge desselben zurückhält, gab Veranlassung zu Versuchen, diesen Farbstoff, welcher sonst nutzlos verloren geht, wo möglich noch in irgend einer Weise nutzbar zu machen. Diese Versuche führten in neuerer Zeit zu einem bestimmten Resultat durch die Bemühungen von Schwartz und Steiner, welche, der erstere in Frankreich, der letztere in England, i. J. 1845 ein Patent nahmen auf ein Verfahren, aus den beim Ausfärben mit Krapp gebliebenen Rückständen ein beim Zeugdruck noch verwendbares Färbematerial darzustellen, welches den Namen Garanceux oder Garancée erhielt und gegenwärtig in manchen Fabriken dargestellt wird. Das Verfahren der Bereitung, bei beiden wesentlich dasselbe, besteht darin, die Krapprückstände durch eine Filtrirvorrichtung von der Flüssigkeit zu trennen, indem man, um einer Entmischung vorzubeugen, etwas verdünnte Schwefelsäure hinzufügt, sie dann stark auszupressen, wieder gehörig zu zertheilen, und nun mit $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes englicher Schwefelsäure zu besprengen und gleichförmig zu mischen, worauf man sie auf einer in einem Kübel befindlichen durchlöcherten Bleiplatte ausbreitet, und durch dieselbe von unten her eine bis zwei Stunden lang Wasserdampf leitet. Die Schwefelsäure übt dabei dieselbe Wirkung aus, wie bei Bereitung des Garancin (s. dieses), und die Krappmasse verwandelt sich in eine braunschwarze Substanz, welche man dann zum Erkalten ausbreitet, durch Waschen mit Wasser von der Säure befreit, hierauf auspresst, trocknet und siebt. Das so dargestellte Product findet dieselbe Anwendung wie das Garancin, welchem es jedoch im Färbevermögen weit nachsteht. Auch eignet es sich nicht zur Hervorbringung von Schwarz, sondern bedarf dazu eines Zusatzes von Sumach [14]). *Schn.*

Garancin, *Garancine.* Ein für die Zwecke der Kattundruckerei fabrikmäfsig dargestelltes Präparat aus Krapp, welches den Farb-

---

[10]) Gäa norvegica. Heft 1. [11]) Ebendaselbst. Heft 2. [12]) Ann. des mines. T. IV. Von G. Leonhard ins Deutsche übersetzt. [13]) Gäa norvegica von Keilhau. Heft 2.
[14]) Persoz, traité de l'impression des tissus. T. I. p. 502 und T. III. p. 326.

stoff desselben in reinerer, concentrirterer und leichter ausziehbarer Form enthält. Seiner Bereitung, welche wesentlich darin besteht, dass man den Krapp mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure behandelt, und diese durch Waschen mit Wasser wieder entfernt, liegt das Princip zu Grunde, sowohl gewisse Farbstoffe des Krapps, welche beim Färben mit demselben die Herstellung schöner und lebhafter Farben erschweren und dazu umständliche Avivirungsprocesse nothwendig machen, als auch solche Bestandtheile, welche den nutzbaren Farbstoff des Krapps einhüllen und dadurch seine vollständige Ausziehung durch Lösungsmittel verhindern oder erschweren (Pflanzenfaser, Pectin etc.), theils zu verkohlen, theils in lösliche Producte (Gummi, Zucker, gepaarte Verbindungen) zu verwandeln, so dass diejenigen Farbstoffe des Krapps, welche die durch denselben zu erzeugenden Farben bedingen (vergl. d. Art. Krapp) und welche durch Schwefelsäure, wenn dieselbe nicht zu concentrirt ist oder bei zu hoher Temperatur einwirkt, nicht zersetzt werden, im Gemenge mit mehr oder weniger verkohlter und veränderter organischer Substanz übrig bleiben, welches Gemenge dann den Namen Garancin führt. Die erste Anregung zur Darstellung eines solchen Productes gaben Persoz und Gaultier de Claubry; sie wandten indess nur verdünnte Schwefelsäure an, so dass keine Verkohlung, sondern nur eine Auflösung der dadurch lösbaren Stoffe eintrat, und machten keine Anwendung davon im Grofsen; sie machten aber auch die Beobachtung, dass sowohl der durch Soda, wie der durch Alaun ausziehbare Farbstoff sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung auflöst und durch Wasser wieder daraus gefällt wird. Lagier, Robiquet und Colin wandten darauf die Schwefelsäure in concentrirterer Form an und nahmen i. J. 1828 ein Patent auf die Ausbeutung ihres Verfahrens, welches sie folgendermafsen beschreiben: der gemahlene Krapp wird zunächst dreimal nach einander mit 5 bis 6 Thln. Wasser ausgezogen, indem man ihn nach jeder Ausziehung durch Auspressen von der Flüssigkeit befreit und ihn das erste Mal 12 Stunden lang mit dem Wasser stehen lässt, damit der Antheil des Farbestoffes, welcher mit dem Pectin aufgelöst oder aufgeschwemmt wird, Zeit habe, sich beim Gewinnen des letzteren wieder niederzuschlagen (vergl. d. Art. Krapp). Dann wird er noch feucht mit $\frac{1}{2}$ Thl. Schwefelsäure, welche aber vorher mit mehr oder weniger Wasser vermischt seyn muss (worüber nichts Näheres angegeben ist), durch Anrühren gleichförmig gemischt, und dieses Gemisch ungefähr eine Stunde lang bis 100° erhitzt, damit die Schwefelsäure ihre zerstörende und auflösende Wirkung ausübe. Die Masse wird hierauf durch Anrühren und Auswaschen mit Wasser von aller Säure befreit und dann ausgepresst, getrocknet und gesiebt.

Ein wichtiger Umstand bei der Bereitung des Garancin, von welchem das Gelingen derselben wesentlich abhängt, ist der Concentrationsgrad der anzuwendenden Schwefelsäure. Während bei zu grofser Verdünnung derselben der beabsichtigte Zweck natürlich nicht in genügendem Maafse erreicht wird, ist bei Anwendung zu concentrirter Säure nicht nur Gefahr vorhanden, dass die nutzbaren Farbstoffe selbst zerstört werden, sondern dieselbe bildet dann auch nach Persoz mit gewissen Bestandtheilen des Krapps gepaarte Verbindungen, welche dem Garancin beigemengt bleiben und es zum Färben unbrauchbar machen, entweder weil sie den Farbstoff einhüllen oder sich mit dem-

selben in der Farbebrühe auflösen. Die vorhergehende Behandlung des Krapps mit Wasser soll hauptsächlich dazu dienen, Gummi, Zucker und andere lösliche Stoffe, welche vorzüglich leicht solche Verbindungen eingehen, zu entfernen. Nach Persoz nimmt man zur Bereitung des Garancin auf 1 Thl. trocknen, nachher gewaschenen Krapp ein Gemisch von 1 Thl. englischer Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ bis 1 Thl. Wasser, und erhitzt das Gemenge auf 60 bis 70°. Welche Wassermenge und welchen Temperaturgrad innerhalb dieser Grenzen man anzuwenden hat, hängt nach ihm von der Sorte des in Behandlung genommenen Krapps ab, und muss für jede Sorte durch einen mit dem erhaltenen Garancin angestellten Färbeversuch bestimmt werden, indem man dasselbe für gut erklärt, wenn es dieselben Farben giebt, wie Krapp, ohne den ungebeizten Grund erheblich zu färben. Die letzten Antheile der Säure, welche durch bloſses Wasser nur schwierig zu entfernen sind, kann man mit etwas Soda neutralisiren, jedoch mit der Vorsicht, dass die Masse durchaus nicht alkalisch wird, weſshalb man besser zweifach-kohlensaures Alkali anwendet. Von Wichtigkeit ist es, möglichst fein gemahlenen Krapp zu nehmen, sowohl um ein gleichförmiges Product zu erzielen, als auch, weil gröbere Theile von der Schwefelsäure, womit sie getränkt sind, nur schwierig zu befreien sind.

Je nach der Sorte des angewandten Krapps und dem Grade von Veränderung, welche derselbe durch die Schwefelsäure erlitten hat, ist das Garancin von sehr verschiedener Güte, und die Producte verschiedener Fabriken, ja sogar einer und derselben Fabrik, sind daher oft von einander abweichend. Als Durchschnitt nimmt man an, dass 1 Thl. Garancin 3 bis $3\frac{1}{2}$ Thl. Krapp ersetzen kann, doch kommen Sorten vor, welche in ihrer Wirkung dem 5 bis 7fachen, und wieder andere, welche nur dem 2 bis $2\frac{1}{2}$fachen Gewicht an Krapp entsprechen, — Bestimmungen, auf welche freilich die Krappsorte, mit welcher man das Garancin vergleicht, auch von wesentlichem Einflusse ist, die aber zeigen, dass dem Einkauf und der Anwendung des Garancin stets eine Prüfung auf seinen Werth vorausgehen muss. Diese Prüfung geschieht am besten durch Bestimmung seines relativen Färbevermögens, indem man kleine Stücke von, mit den Mordants zu Roth, Hellroth, Violett und Braun bedrucktem Baumwollenzeuge mit der zu prüfenden und mit einer anderen schon hinsichtlich ihres Werthes bekannten Sorte Garancin in bestimmten Gewichtsverhältnissen ausfärbt, wozu man sich eines kleinen kupfernen Kessels bedient, welcher durch sich kreuzende Scheidewände in Abtheilungen getheilt ist.

Die Farben, welche mit dem Garancin erzeugt werden, und die dabei anzuwendenden Mordants sind im Allgemeinen dieselben, wie beim Krapp, jedoch lassen sich einige Krappfarben, wie Violett und Rosa, nicht leicht mit Garancin in gleicher Schönheit herstellen, in welcher Hinsicht verschiedene Sorten von Garancin sich sehr abweichend verhalten. Im Uebrigen sind die Farben von gleicher Lebhaftigkeit mit denen des Krapps, manche sogar noch sammetartiger und satter. In Bezug auf Dauerhaftigkeit stehen sie indess den Krappfarben weit nach, indem sie viel weniger dem Licht, den Seifenbädern und dem Chlor widerstehen. Der Hauptvortheil, welchen das Garancin dem Zeugdruck bietet, besteht darin, dass bei Anwendung desselben das Färben viel weniger Zeit und Manipulation erfordert, indem die Farben sich gleich in ihrer Reinheit darstellen und das Weiſs der

Muster wenig eingefärbt wird, so dass zum Aviviren meist ein Kleienbad genügt, während die mit Krapp erzeugten Farben noch durch Chlor, Säure und wiederholte Seifenbäder avivirt werden müssen [1]).

Schn.

Gasbeleuchtung. Geschichtliches. Bedeutung, Natur und Begriff des Gases. — Die Beobachtung, dass bei der Zersetzung der Steinkohle durch Hitze ein brennbares Gas auftritt, welches zur Beleuchtung verwandt werden kann, ist schon von Dr. Clayton 1664, aber ohne praktischen Erfolg, gemacht worden. Die ersten praktischen Versuche in gröfserem Maafsstabe sind im Jahre 1786 von Lord Dundonald auf seinem Landsitze Culross-Abtei, und zwar auf Veranlassung eines damals erschienenen Werkes über die trockene Destillation der Steinkohle angestellt worden. Es handelte sich dabei ursprünglich nur um die Gewinnung des Theeres als Nebenproduct der Coakbereitung. Die flüchtigen Producte einer Reihe von Coaköfen, welche zu diesem Zwecke angelegt wurde, gingen in eine gemeinschaftliche Kühlvorlage, worin sich der Theer absetzte. In diese Vorlagen hatten nun die Arbeiter eiserne Röhren eingekittet und pflegten das daraus entweichende Gas bei Nacht anzuzünden, um bei der Arbeit hell zu haben. Auch pflegte seine Lordschaft, als ein Gegenstand der Curiosität, das Gas in der Abtei selbst zu brennen. Es wurde nicht durch Röhren, sondern in transportabeln Gefäfsen dahin gebracht, welche bei den Coaköfen gefüllt wurden. Alle diese Versuche, bei welchen man an die Möglichkeit, das Gas zu einem allgemeinen Beleuchtungsmittel zu machen, noch nicht gedacht hatte, waren nur isolirt gebliebene Vorläufer von der eigentlichen Erfindung der betriebsmäfsigen Gasbeleuchtung, welche man einem Engländer, Namens Murdoch, verdankt. Murdoch beschäftigte sich vom Jahre 1792 an, wo er sich in Redruth in Cornwall aufhielt, mit Versuchen über die Beschaffenheit und über die Quantität der Gase, die durch Hitze aus der Steinkohle entwickelt werden können, und setzte diese Versuche bis zum Jahre 1796 fort. Seine Ausdauer und sein Scharfsinn wurden erst gekrönt, als er Cornwall verlassen hatte, und den ersten gelungenen Versuch im grofsen Maafsstabe in der Beleuchtung der Boulton- und Watt'schen Spinnerei ausführte. Mit der Beleuchtung dieser Fabrik mittelst Gas im Jahre 1798 beginnt die eigentliche Geschichte der Gasbeleuchtung. Man hatte geraume Zeit hindurch dieses neue System der Beleuchtung ausschliefslich auf Fabriken und ähnliche Etablissements angewandt, ehe es in dem eigentlichen bürgerlichen Leben Eingang fand. Dies geschah nach vielen Anfeindungen erst 14 volle Jahre später mit der Einführung des Gases zur Strafsenbeleuchtung in London 1812. In Paris wurde die Gasbeleuchtung 1815 durch einen gewissen Windsor eingeführt. In dasselbe Jahr fällt auch die Erfindung der Verfertigung des Gases aus Oel durch Taylor.

So unzweifelhaft Murdoch der Erfinder der Gasbeleuchtung ist, so hat man ihm doch diese Ehre zu Gunsten eines Franzosen, Namens le Bon, streitig gemacht. Dieser Mann hatte die Idee, das Geschäft der Heizung und Beleuchtung mit einander zu verbinden; eine Idee, die er auch in seiner Thermolampe, d. i. in einem Apparate, ausführte,

1) Persoz, traité de l'impression des tissus. T. I. p. 491 und T. III. p. 315. Polytechn. Centralbl., neue Folge, Bd. VI. p. 357 und 361.

worin Holz zum Zwecke der Heizung verbrannt, und daraus zugleich Gas, obwohl von schlechter Qualität entwickelt wurde, womit er sein Haus beleuchtete.

Die Verbreitung der Gasbeleuchtung in Städten machte nach dem Vorgange von London und Paris rasche Fortschritte, und wird in wenigen Jahren ihren Lauf um die civilisirte Welt vollendet haben. Die Gasbeleuchtung hat gegenwärtig eine dreifache hohe Bedeutung:

Sie ist 1) die Kunst, ein reineres und schöneres Licht zu erzeugen, weil sich die Verbrennung des Gases leichter und sicherer, als die irgend eines anderen Leuchtstoffes reguliren lässt. Sie ist 2) die Kunst, zu dieser der schönsten Beleuchtung das gemeinste, wohlfeilste und verbreitetste Material dienstbar zu machen, welches direct in keiner Weise dazu gebraucht werden könne. Sie enthält 3) die Idee der Association, praktisch angewandt auf das Beleuchtungswesen.

Durch die darin liegende Sammlung und Concentrirung der Kräfte bei gleichzeitiger Theilung der Arbeit, durch das Abhängigmachen der Beleuchtung von einem geringwerthigen Material ist die Gasbeleuchtung auch die wohlfeilste Beleuchtung geworden, wenn nur eine hinreichende Anzahl von Theilnehmern gegeben ist, um die etwas hohen Betriebskosten gehörig zu vertheilen. Es erklärt sich aus diesen Grundsätzen von selbst, warum die Gasgewinnung aus allen übrigen Materialien, Fetten, Harzen, bituminösen und empyreumatischen Stoffen theils nur vorübergehende Erscheinungen waren, oder doch höchstens nur durch Localverhältnisse gerechtfertigt erscheinen, während die Gasbeleuchtung aus Steinkohle, welche in Grofsbrittannien bereits die ausschliefsliche ist, besonders durch die erfahrenen und speculativen Britten auf dem Continente unaufhaltsam vordringt.

Die technische Beschaffung von Licht aus der Steinkohle scheint in der That die wahre Mission der Gasbeleuchtung zu seyn.

Was das Verhältniss des Princips der Gasbeleuchtung zu dem der anderen Beleuchtungsmethoden betrifft, so braucht man sich nur zu erinnern, dass rein wissenschaftlich aufgefasst, überhaupt keine andere Beleuchtung als Gasbeleuchtung (die Versuche mit der galvanischen ausgenommen) existirt. Denn bei allen Kerzen und Lampen geht die Lichtentwickelung von einer Flamme aus, und eine Flamme ist nichts Anderes, als ein brennender Gasstrom. Während in dem brennenden Theile des Dochtes das Gas aus dem Leuchtmaterial erzeugt und beinahe in demselben Augenblicke auch verbrannt wird, so ist bei der sog. Gasbeleuchtung die Erzeugung und Verbrennung des Gases in Ort und Zeit weit von einander geschieden. Insofern ist die Gasbeleuchtung gewissermafsen ein Rückschritt und die Bemerkung von Dumas sehr wahr, welcher sagt: wenn die Gasbeleuchtungen die ursprünglichen wären, und es hätte Jemand nachmals die Kerze oder Lampe erfunden, worin die ausgedehnten und weitschweifigen Operationen der Gasanstalten gleichsam zu einem Mikrokosmus selbst thätig und selbst regulirend mit Eleganz und Präcision verschmolzen sind, so würde man eine solche Erfindung ohne Zweifel als eine ausgezeichnete That des menschlichen Geistes aller Orten preisen.

So gewiss aber auch die Gasbereitung aus geläutertem Oel, Stearin etc. diesem Einwurfe verfallen müsste, so sehr wird doch die Umständlichkeit und der Nachtheil eines sehr grofsen Anlagecapitals dadurch gehoben, dass Steinkohle und Fettabgänge, welche ohne Vergleich

billiger zu stehen kommen, in das Bereich der Leuchtmaterialien hereingezogen werden.

Bekanntlich beruht die Lichtentwickelung einer Flamme auf der ungleichzeitigen Verbrennung des Kohlen- und Wasserstoffs, in Folge welcher der Kohlenstoff momentan als ein feiner Niederschlag abgeschieden, und während dessen durch den verbrennenden Wasserstoff zum Weifsglühen gebracht wird.

Es geht hieraus hervor, dass das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff für die Leuchtfähigkeit eines Gases oder Gasgemenges nicht gleichgültig seyn kann. Die Leuchtfähigkeit hängt im Gegentheil zumeist und so sehr davon ab, dass ein sonst taugliches Gas erst dann einen praktischen Werth erhält, wenn von dem ersteren beider Elemente mehr vorhanden ist, als in dem Grubengase, und das Verhältniss beider sich so viel als möglich dem des ölbildenden Gases nähert. Das Grubengas (CH_2) enthält 75 Kohlenstoff auf 25 Wasserstoff; das ölbildende Gas (C_2H_2) 85,7 Kohlenstoff auf 14,3 Wasserstoff. Es versteht sich von selbst, dass ein sonst geeignetes Verhältniss zwischen Kohlen- und Wasserstoff gestört und unwirksam gemacht werden kann, wenn in dem betreffenden Körper ein Uebermafs von Sauerstoff zugegen ist. So bei dem Holze, welches zwar, wie das ölbildende Gas, dem Gewichte nach auf 1 Thl. Wasserstoff 7 Thle. Kohlenstoff, aber auch so viel Sauerstoff enthält, als beide zusammengenommen betragen.

Diese Thatsachen enthalten die Rücksichten, welche bei der Wahl des Materials zur Gasbeleuchtung entscheiden müssen.

Man würde das ölbildende Gas unbedingt allen anderen vorziehen müssen, wenn es wohlfeil genug könnte erhalten werden. Dies ist nicht der Fall, und man begnügt sich statt dessen — gezwungen durch ökonomische Rücksichten — mit dem Gasgemenge, welches durch Zersetzung gewisser Stoffe organischer Abstammung geliefert wird, insofern dieses wenigstens so viel ölbildendes Gas enthält, um die Fähigkeit des Grubengases um Vieles zu übertreffen. Werden Stoffe der Art in verschlossenen Gefäfsen einer bestimmten Temperatur ausgesetzt, so ist der Vorgang folgender: Unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes (Coaks) destilliren flüchtige Producte über, welche sich beim Abkühlen (theils zu Theer, theils zu einer wässerigen Flüssigkeit) verdichten; das Uebrige ist ein Gemenge nicht nur von Gasen, sondern auch von einem nicht unbeträchtlichen Theil sehr flüchtiger Dämpfe verschiedener Verbindungen, welche selbst in den erkalteten Gasen als solche gelöst bleiben, ohne sich zu Flüssigkeiten zu verdichten. Die Untersuchungen des Steinkohlentheeres durch Sell, Blanchet, Runge, Kidd u. A. haben zur Kenntniss einer Anzahl flüchtiger, ölartiger Producte verschiedenen chemischen Verhaltens geführt, welche sich aus dem Theer unter Hinterlassung eines schwarzen Pechs durch Destillation abscheiden lassen. Einige dieser Producte sind Kohlenwasserstoffe, wie das Naphthalin; andere haben saure Eigenschaften, wie die Rosol- und Carbolsäure; noch andere sind flüchtige organische Basen. Dahin gehört das Kyanol, $C_{12}H_7N$, dessen Identität mit dem Anilin bekanntlich A. W Hoffmann neuerdings dargethan hat; ferner das Leukol, $C_{18}H_8N$ (Hoffmann) und das Pyrrol oder Picolin, nach Anderson dem Anilin isomer, also $C_{12}H_7N$ [1]).

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX. S. 87 ff. u. Bd. XLVII. S. 37 ff.

Das Kyanol und Pyrrol enthalten 77 Proc., das Leukol 83 Proc. Kohlenstoff; Sell und Blanchet fanden in einem Steinkohlentheeröl 89 Proc. Kohlenstoff, viele enthalten bis 90, das Naphthalin selbst 94 Proc. Kohlenstoff, und verbrennen unter gröfserer, momentaner Ausscheidung von solchem, als das ölbildende Gas. Es begreift sich somit leicht, inwiefern die im Gase als Dampf zurückbleibenden Antheile derselben seine Güte so sehr erhöhen.

Solche Gas- und Dampfgemenge — gleich viel, ob daraus vor der Anwendung noch schädliche oder unnütze Bestandtheile entfernt werden — nennt man Leuchtgas. Man hat also darunter keine besondere Verbindung, nicht etwa ölbildendes oder Grubengas, sondern vielmehr ein mechanisches Gemisch sehr mannichfaltiger Körper zu verstehen, theils schwach und nicht leuchtender, theils beim Verbrennen stark leuchtender Natur, wie eben das ölbildende Gas und die ihm im Verhalten ähnlichen Kohlenwasserstoffe, denen das Ganze seine Leuchtfähigkeit verdankt.

In der Praxis hat man bis jetzt, wie bereits bemerkt, vorwiegend die Steinkohle festgehalten. Doch bedient man sich unter gewissen Umständen und an manchen Orten des Harzes, des Erdpechs, der Fette, Oele und des Seifenwassers. Das abweichende Verhalten dieser Stoffe schreibt für die Gasbereitung, je nachdem sie auf dem Einen oder dem Anderen beruht, verschiedene besonders zu beschreibende Wege vor.

Das Steinkohlengas.

Schon die bekannte, sehr grofse Abweichung in der Beschaffenheit verschiedener Steinkohlen lässt auf den ungleichen Werth der verschiedenen Sorten für die Gasbeleuchtung schliefsen.

In England sind bis jetzt vier verschiedene Sorten zu diesem Zwecke versucht worden, nämlich (nach der dort üblichen Unterscheidung) Caking, Cherry, Splint und Cannel coal. Der letzteren, der Cannelkohle, gebührt erfahrungsmäfsig entschieden der Vorzug. Sie kommt in der Grafschaft Lancashire im Norden von England, aber auch in der Nähe von Glasgow in Schottland, an letzterem Orte in 3 Varietäten, Skaterig-, Lesmahagow- und Monkland-Kohle vor. Die chemische Zusammensetzung dieser Kohlen ist, nach Dr. R. Thomson und Dr. Richardson in einer empirischen Formel ausgedrückt:

		auf 1000 Aeq. Kohlen-, + Stick- + Sauerstoff kommen:	auf 1000 Aeq. Kohlenstoff kommen:
Caking coal	$C_{127}H_{53}NO_4$	— 401 Aeq. Wasserst.	— 456 Stickst. + Wasserst. + Sauerst.
Cherry coal	$C_{121}H_{46}NO_9$	— 374 »	— 462 »
Splint coal	$C_{120}H_{45}NO_{10}$	— 343 »	— 466 »
Skaterig . .	$C_{102}H_{43}NO_{15}$	— 364 »	— 578 »
Lesmahagow	$C_{110}H_{52}NO_{14}$	— 416 »	— 609 »
Monkland .	$C_{111}H_{55}NO_{18}$	— 408 »	— 649 »

Diese Tabelle enthält einige merkwürdige Beziehungen, indem sie zeigt, dass die 3 Sorten Cannelkohle nicht blofs am wenigsten Kohlenstoff, sondern auch am meisten Sauerstoff enthalten. Dieser Nachtheil wird aber offenbar durch den Betrag des Wasserstoffs gehoben, wel-

cher durchschnittlich höher ist, als bei den übrigen. Es scheint, den beiden letzten Columnen zufolge, die Tauglichkeit der Kohlen zur Erzeugung von Leuchtgas nicht sowohl mit dem Wasserstoffgehalt, sondern vielmehr mit dem Betrage der flüchtigen Elemente zusammengenommen, in geradem Verhältnisse zu stehen. Dieser Punkt wird einleuchtend, wenn man erwägt, dass die Bildung von Gasen im Allgemeinen von den flüchtigen Elementen abhängt, und dass dabei im Allgemeinen ein Gewichtstheil Wasserstoff ebenso wirksam ist, wie 8 Gewichtstheile Sauerstoff. Die Cannelkohle verhält sich übrigens — gegen die gewöhnliche, obwohl ungegründete Annahme, wonach die wasserstoffreichste Kohle auch die backendste ist — wie eine Sandkohle.

Die Menge und Qualität des Gases aus einer gegebenen Menge Kohle ist nicht blofs von der Natur derselben, sondern auch von dem Gange der Destillation abhängig. Darnach ist die folgende Zusammenstellung aus einem Berichte, welchen J. Hedley Esq. über die Periode von 1834 — 1837 an das Haus der Gemeinen erstattet, ausgezogen und berechnet worden.

	Ort der Kohle.	100 Kilog. geben Cb.M. Gas	100 Kilog. hinterlassen dabei Coaks	Dauer der Destillation in Stunden.	Anstalt, bei welcher die Beobachtung gemacht wurde.
Besondere Versuche im Grofsen v. Hedley	Deane-Kohle von Cumberland . . .	57,5	116 Litr.	6	Alliance Comp. in Dublin.
	Carlisle-Kohle (Blenkinsopp) . . .	66	71 Kilo.	6	
	Gleiche Theile Cannel und Cardiff-Kohle	54,5	60 »	4	
Resultate des gewöhnlichen Betriebes.	Lump - Kohle von Westbromwich .	38,5	66 Kilo.	—	Birmingham Comp.
	Wigan-, Cannel-, Oldham-, Watergate-Kohle gemischt .	56,5	116 Litr.	—	Manchester
	Wigan-Kohle, Grus	49	130 »	—	Liverp. a. Cp.
	Wigan-Cannel-Kohle	56,5	—	—	» n. Cp.
	Derbyshire-Kohle . .	45	—	—	Leicester.
	Newcastle-Kohle .	50	—	—	London.
	Mittel .	52	—	—	

Eine Tonne (= 2240 Pfd.) Lesmahagow-Kohle bei gewöhnlicher Temperatur destillirt, liefert 10080 C.-F. engl. Gas, welches dem 5ten Theil ihres Gewichtes entspricht, $^{2}/_{5}$ geben die flüchtigen Producte und die anderen $^{2}/_{5}$ bleiben als Coaks im Rückstand. Nach Accum werden aus je 100 C.-F. Kohlen 18700 bis 9200 C.-F. Gas erhalten, je nachdem man die edle Cannelkohle oder die geringe Staffordshire'sche Kohle anwandte. Im Hospital St. Louis in Paris gewann man im jährlichen Durchschnitt aus ebenso viel Kohlen 12300 C.-F. Gas, was auf den Centner Kohlen 493 C.-F. ausmacht. Prechtl giebt als Ausbeute 700 C.-F. an, so dass die Angaben dem Gewichte des Gases nach von 12—17 Proc. schwanken.

Die Ausbeute ist übrigens, wie schon hervorgehoben worden, wesentlich von dem Gange der Operation abhängig. Die Gasentwickelung ist zu verschiedenen Epochen der Destillation höchst ungleich. Sie betrug bei einer 8stündigen Destillation, wobei das Feuer gleichmäfsig fortgeschürt wurde, nach Peckston in der ersten Stunde 20, in der zweiten 15, in der dritten 14, in der vierten 13, in der fünften 12, in der sechsten 10, in der siebenten 9, in der achten 8 Proc. der gesammten entwickelten Gasmenge. Es kostet folglich die Entwickelung der 8 letzten Procente so viel Brennmaterial und Arbeitslohn, als die der 20 ersten, und es ist im Allgemeinen die Gewinnung der letzten Antheile Gas um das Doppelte kostspieliger, als die der ersten.

Eine zweite nicht minder wichtige Frage ist das Verhältniss der Güte des Gases zu dem Gange seiner Gewinnnung Zu dem Ende ist es passend, zuerst die Bestandtheile des Kohlengases im Allgemeinen zu untersuchen. Es besteht dieses Gemenge nach Abscheidung des Theeres und der wässerigen Flüssigkeit aus:

ölbildendem Gas; Grubengas; Kohlenoxyd; Wasserstoff; Dämpfen der flüchtigen, meist aus Kohlen- und Wasserstoff bestehenden Theerölen; Schwefelkohlenstoff; Ammoniak; Schwefelwasserstoff; Kohlensäure; Cyan; Schwefelcyan; schweflichte Säure; Salzsäure; Stickstoff und Wasserdampf. —

Das Kohlenoxyd und ein Theil des Wasserstoffs entspringen ohne Zweifel aus der Reaction von Wasserdämpfen (der natürlichen Feuchtigkeit) auf die glühenden Kohlen. Das Cyan und Ammoniak enthalten den Stickstoff der Steinkohlen; der freie Stickstoff dagegen ist offenbar der Rückstand der atmosphärischen Luft, welche sich bei dem Beginn der Destillation in dem Apparate eingeschlossen befindet. Das Auftreten der Schwefelverbindungen erklärt sich aus dem bekannten Schwefelkiesgehalt der Steinkohlen.

Die fünf ersten der genannten Bestandtheile bilden die eigentliche Masse des Leuchtgases, während alle übrigen zusammengenommen nur wenige Procente ausmachen.

Zwei davon, Kohlenoxyd und Wasserstoff, entwickeln bei ihrer Verbrennung so gut wie gar kein Licht; das Grubengas in ungenügendem Grade; am meisten und im höchsten Grade das ölbildende Gas, so dass die Leuchtkraft des Gemenges im Ganzen fast allein von dem letzteren abhängen würde, wenn nicht die Dämpfe der flüchtigen und festen Kohlenwasserstoffe dazu einen bedeutenden und ganz gewiss viel gröfseren Beitrag lieferten, als man gewöhnlich geneigt ist anzunehmen. Man kann sich leicht durch einen Versuch überzeugen: Wenn man nämlich Wasserstoffgas über die flüchtige, ölartige Flüssigkeit leitet, welche bei der Destillation des Theeres zuerst übergeht, so erhält man selbst ohne Mitwirkung von Wärme ein Gas, welches mit glänzendem Lichte verbrennt.

Es leuchtet von selbst ein, dass die Kenntniss von dem Verhältnisse jener vier Stoffe zu verschiedenen Epochen der Destillation, d. h. die Veränderungen, welche in Bezug auf die Güte des Gases in dem Verlaufe derselben stattfinden, für den praktischen Betrieb ein hochwichtiger Anhaltspunkt seyn muss. Henry hat diesen Punkt zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht, welche wiederholt zu werden verdient. Er fand, dass vor der Kirschrothglühhitze fast nur Wasserdampf, atmosphärische Luft, aber wenig Leuchtgas, von da an aber das letz-

tere reichlich und zwar in folgendem Verhältnisse seiner Bestandtheile übergeht:

Zeit der Aufsammlung.	Specif. Gewicht.	Durch Chlor absorbirt	Grubengas.	Kohlenoxyd	Wasserstoffgas.	Stickstoff.
		aus 100 Thln. Gas aus Wigan-Cannel-Kohle.				
in den ersten Stunden	0,650	13	82,5	3,2	0	1,3
in den ersten Stunden	0,620	12	72	1,9	8,8	5,3
in den ersten Stunden	0,630	12	58	12,3	16	1,7
5 Stunden nach Anfang.	0,500	7	56	11	21,3	4,7
10 Stunden nach Anfang.	0,345	0	20	10	60	10

Diese Zusammenstellung lehrt, dass das Grubengas der vorwiegende Bestandtheil ist; dass der leuchtende, d. h. durch Chlor absorbirbare Theil ungefähr $1/8$ beträgt, und im Verlauf der Destillation immer spärlicher auftritt, bis er zuletzt gänzlich null wird. Sie zeigt ferner, dass gegen Ende der Operation Wasserstoff in auffallender Menge auftritt. Dieser ungeheure Zuwachs von Wasserstoff rührt von der bekannten Eigenschaft der Kohlenwasserstoffe her, in Berührung mit glühenden Körpern sich zu zersetzen, wie besonders die Versuche von Marchand sehr überzeugend dargethan haben. Als derselbe ölbildendes Gas durch ein glühendes Rohr bei verschiedenen Hitzgraden leitete, so zeigte das austretende Gas auf 100 Wasserstoff nach einander folgende Kohlenstoffmengen.

Kohlenstoff.	Natur des Gases und Temperatur.	Kohlenstoff.	Natur des Gases und Temperatur.
614	ölbildendes Gas.	367	
580	Rothglühhitze.	325	heftige Weifsglühhitze.
533		307	Grubengas.
472		7	anhaltende Weifsglühhitze (fast reiner Wasserstoff)

Man erkennt daraus, dass gegen Ende der Operation, wo bereits der gröfste Theil der Kohle in glühende Coaks verwandelt ist, diese sowie die glühenden Wände der Retorte einen grofsen Theil des vorbeipassirenden Gases unter Absatz von Kohle zersetztn müssen. In der That findet man nach einiger Zeit das Innere der Retorten, ganz besonders in der Gegend des Halses, mit 2—3″ dicken Lagen einer Art Graphit bedeckt. Aus den Versuchen von Henry geht endlich noch hervor, dass ein gewisses Verhältniss zwischen der Güte des Gases und seinem specif. Gew. obwaltet. Da nämlich das ölbildende Gas und die Dämpfe der ihm ähnlich wirkenden Kohlenwasserstoffe nahe die

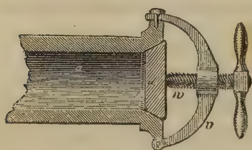
Dichte der Luft besitzen, so muss das Leuchtgas auch um so schwerer seyn, je mehr es davon enthält. Die vorstehenden Thatsachen geben dem Praktiker hinreichende Anhaltspunkte zu seinem Verfahren. Die beste Ausbeute wird gewonnen, wenn man die Kohle so trocken als möglich anwendet, sie unmittelbar in die bereits kirschrothglühenden Gefäſse bringt, die Temperatur der mäſsigen Glühhitze so gleichmäſsig wie möglich zu erhalten sucht, und die Operation sogleich abbricht, wenn die Menge und Güte des Gases aufhört, Arbeit und Brennstoff zu bezahlen.

Wir gehen nun zur Beschreibung der Gasanstalten und ihrer einzelnen Theile über.

Die Retorten.

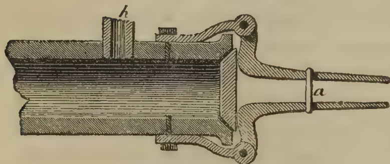
Die zur Zersetzung der Kohlen dienenden Gefäſse heiſsen in der Kunstsprache »Retorten«. Ursprünglich kannte man nur eiserne, jetzt hat man dagegen vielfach thönerne Retorten. Die eisernen Retorten sind 7′ lange, hinten geschlossene, vorn offene Röhren von 1′ Durchmesser und wenigstens 1″ Stärke. Das hintere Ende ist mit einem kurzen starken Zapfen, das vordere Ende mit einer Verlängerung von dem Querschnitte der Retorte versehen, welcher abgeschraubt und gewechselt werden kann. Dieser Theil, welcher der Hals genannt wird, wird vermittelst Schrauben und Flantschen an den Körper der Retorte befestigt, und liegt in der Brustmauer des Ofens, aus der er zum Theil noch hervorsieht. Man gieſst den Körper und Hals der Retorte deshalb als zwei getrennte Stücke, weil der Körper sehr stark dem Abbrande unterliegt, und viel früher unbrauchbar wird, als der Hals. Da man die Retorten täglich mehrmals entleeren und beschicken muss, da dieses, wenn man nicht zu viel Gas verlieren will, sehr rasch gehen, und da endlich die Oeffnung derselben inzwischen vollkommen gasdicht schlieſsen muss, so hat man ihm folgende, zugleich bequeme und sichere Einrichtung gegeben, Fig. 34 und 35.

Fig. 34.



Der Hals ist vorn offen und mit einem dicht schlieſsenden, aber leicht zu lösenden und anzulegenden Deckel *d*, Fig. 34, versehen, welcher vermittelst der Schraube *w* und des Bügels *v* befestigt wird. Letzterer kann mittelst eines Gelenkes am einen, und eines Stiftes am anderen Ende zurückgelegt, oder fest an die Retortenmündung angesteckt werden. Rand der Retorte und des Deckels sind ventilartig gegen einander abgeschrägt; streicht man nun zwischen beide schrägen Flächen Thon, setzt den Deckel auf, und legt den Bügel an, so ist das Ganze in wenigen Augenblicken durch Drehung der Schraube luftdicht geschlossen. Statt dessen bedient man sich auch wohl zweier gebogener Hebel, Fig. 35, welche beim Anziehen des Ringes *a*, mit ihren Knieen den Deckel anpressen.

Fig. 35.



In jedem Falle ist der Hals mit einem angegossenen weiten Rohrstücke *h* versehen.

Die Destillation würde am vollkommensten vor sich gehen, wenn die ganze Kohlenbeschickung gleichzeitig von der Glühhitze getroffen würde. Dies ist in der Wirklichkeit nie der Fall, weil die in der Mitte liegenden Kohlen erst dann von der Hitze erreicht werden, wenn die an der Wand befindlichen bereits zersetzt sind. Hierbei ist die Form oder vielmehr der Querschnitt der Retorten vom allergröfsten Einfluss. Am gewöhnlichsten ist dieser kreisförmig; besser jedoch, weil er viel mehr Wandfläche bietet, ist der elliptische Querschnitt. In einer elliptisch geformten Retorte ruhen die Kohlen nicht nur auf einer breiteren Unterlage, und bilden eine weniger dicke Schicht, sondern empfangen auch mehr Hitze von oben her, weil sie der entgegengesetzten Wand um ein Bedeutendes näher liegen. Man hat auch, obwohl seltener, elliptische Retorten mit einwärts gewölbtem Boden gebraucht.

Die weitere Einrichtung der Retorten, ihre Lage und gegenseitige Stellung, sowie die Einrichtung der Feuerung derselben, welche gewöhnlich 5 Retorten gemeinschaftlich ist, sind aus den nachstehenden Abbildungen ersichtlich. Fig. 36 und 37 ist der senkrechte Durchschnitt, Fig. 38 die vordere Ansicht des

Retortenofens.

Fig. 36.

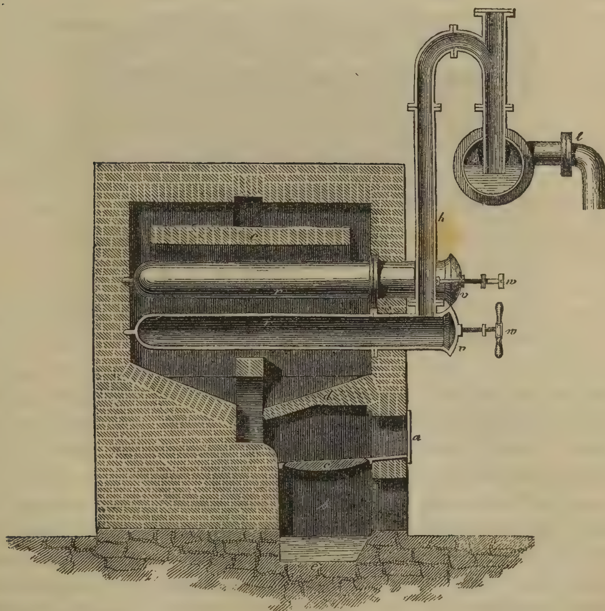


Fig. 37.

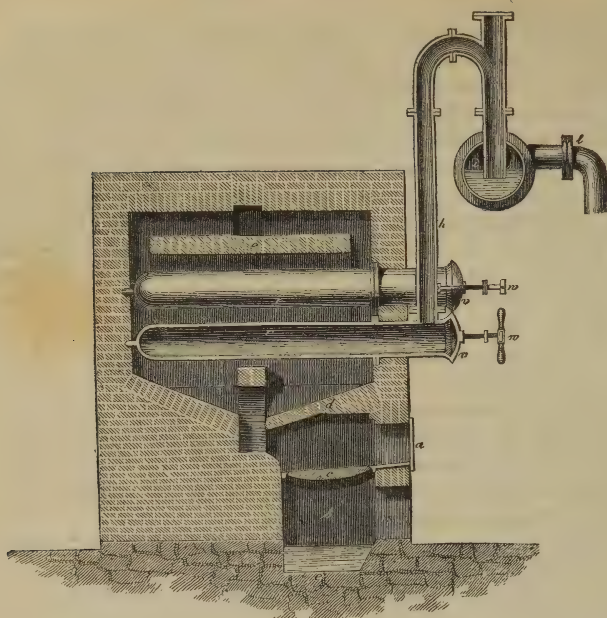
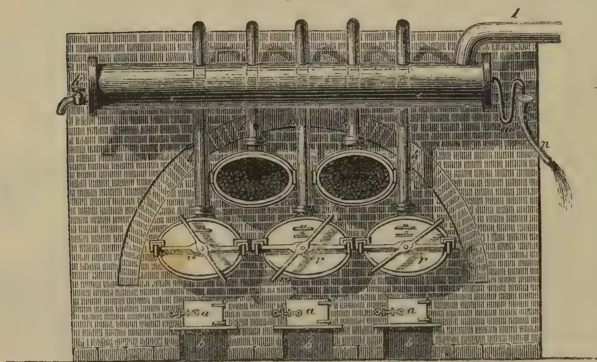


Fig. 38.



Jeder Ofen hat 3 Feuerungen; *a* ist die Heizthüre, *c* der Rost und *b* der Aschenfall; *d* sind 3 Gewölbe, welche quer über jeden Feuerraum gehen, und die Flamme theilen, *e* ist ein grofses, die Retorten *rr* überspannnendes Gewölbe oberhalb, woran sich die Flamme bricht, um seitwärts zu entweichen. Die Gasleitungsröhren erheben sich neben einander über den Ofen, um hinter einem waagerecht gelagerten weiten Rohre, der sogenannten Vorlage, aufzusteigen, und endlich gerade über derselben sich herabkrümmend, in diese bis nahe auf den Boden einzutauchen. Da nun diese Vorlage *i* innerhalb mit Theer gefüllt ist, so sind die Mündungen von *hh* gesperrt, und die unmittelbare Verbindung zwischen den einzelnen Retorten aufgehoben. Ist daher

eine zum Beschicken etc. geöffnet, so hat dies auf den Gang der anderen nicht den mindesten Einfluss. In *i* trennt sich der meiste Theer vom Gas, welches dann durch *l* weiter geht, während jener durch das gebogene (damit *i* stets halbvoll bleibt) Rohr *m* durch *n* nach einem in die Erde gegrabenen Theerbehälter abläuft. Durch *k* kann *i* ganz entleert werden.

Die Retorten werden in diesen Oefen, ihrer bedeutenden Stärke ungeachtet, sehr rasch zerstört, welches theils dem Schwefelgehalte der Steinkohle, am meisten jedoch dem Abbrande durch die in den Ofen einströmende Luft zugeschrieben werden muss. Dieser letztere ist so bedeutend, dass sich der Glühspan in 3—4 Linien dicken Schichten abschiefert. Einigermafsen trägt zu diesem raschen Durchfressen auch der bereits erwähnte Graphitabsatz bei. Er bildet Schichten von verschiedener Beschaffenheit, deren specif. Gew. nach der Wand zu von 1,7 bis 2,3 wächst, und die an dieser Stelle durch Cementation gegen 2 Proc. Eisen aufnehmen. Sie sind zum Theil so hart, dass sie geschliffen werden können, und am Stahle Funken geben. Am meisten werden die Retorten bei dem Nachschüren durch den Luftstrom angegriffen, welcher bei dem Oeffnen der Heizthüren in den Ofen stürzt.

In den gröfseren Gasanstalten hat man natürlich eine grofse Anzahl Oefen, wie der abgebildete, nothwendig. Sie sind in langen Reihen so neben einander gebaut, dass die Seitenwände je zweien gemeinschaftlich sind, und die Feuerungen, Retortenmündungen und die Vorlagen in einer einzigen langen Fronte liegen, welche 70—100 Retorten umfasst. Dieser Fronte gegenüber auf der geplatteten Sohle an der Rückwand sind die Feuerungs- und Gaskohlen in getrennten Haufen aufgeschichtet. Zwischen den Kohlen und der Ofen-Fronte läuft ein freier Zwischenraum für die Arbeiter hin. Diese Disposition macht die Bedienung der Retorten bequem und zeitersparend. Die Einrichtung ist so getroffen, dass die verschiedenen Retorten immer in ungleichen Perioden der Destillation begriffen sind; während eine Anzahl in vollem Gange steht, ist die Gasentwickelung bei anderen gerade in ihrem Beginnen, und wieder andere (wie die beiden oberen der Fig. 38) sind zum Entleeren und Beschicken geöffnet.

Das Ausziehen der Coaks — welche theils unmittelbar gelöscht und sonstig verwandt, theils noch glühend zum Nachschüren benutzt werden — geht sehr rasch vor sich. Dagegen ging bei dem Beschicken der Retorten, selbst bei gröfster Kraft und Geschicklichkeit des Arbeiters, immer so viel Zeit verloren, dass die ersten Schaufeln voll Kohle bereits Gas und Theer entwickelten, und dem Arbeiter als eine mächtige Flamme entgegenspieen, ehe die letzten Schaufeln eingetragen waren. Dieses Verlustes und dieser Unbequemlichkeit ist man überhoben, seit man für diese Operation ein passenderes Werkzeug eingeführt hat. Es besteht in einer grofsen Schaufel, welche bis auf die Dimensionen denen gleicht, womit man beim Botanisiren die Pflanzen auszustechen pflegt. Sie ist von starkem Eisenblech von gleicher Länge mit den Retorten, genau nach dem Querschnitte derselben gebogen, und folglich halb cylindrisch mit einem langen Stiele und Quergriffe versehen. Diese Schaufeln werden in der Zwischenzeit mit der nöthigen Beschickung versehen, die sie gerade fassen, und liegen bereit. Sobald die Coaks ausgeräumt sind, wird die Schaufel von drei Arbeitern gefasst, von denen zwei mittelst eines untergeschobenen Eisenstabes die Last tra-

gen, während ein dritter, gleichsam als Steuermann, den Quergriff fasst. In dieser Weise ist ein einziger Ruck hinreichend, um sie ihrer ganzen Länge nach in die geöffnete Retorte einzuschieben, worauf sie der Steuermann durch rasches Umkehren entleert, und mit seinen Gehülfen zurückzieht. In dem nächsten Augenblicke wird der bereit gehaltene und mit Kitt bestrichene Deckel aufgesetzt und festgeschroben. Auf diese Weise gelingt es, die Retorte in demselben Momente zu schliefsen, in welchem die Gasentwickelung beginnt.

Der starke Abbrand der eisernen Retorten, die daraus folgende Störung im Betrieb, und Materialverluste haben die Veranlassung zur Erfindung der thönernen Retorten gegeben, welche von Grafton eingeführt wurden, und in den letzten Jahren in Grofsbrittannien eine grofse Verbreitung erlangt haben. Sie besitzen die Länge der eisernen Retorten und haben einen ⌒förmigen Querschnitt, meist mit flachem, zuweilen auch mit schwach einwärts gebogenem Boden. Der Hals dieser Retorten ist nach wie vor von Eisen, von derselben Einrichtung, nur mit dem Unterschiede, dass er nach der Retorte geformt, und nicht an dieselbe angeschraubt, sondern aufgeschoben und verkittet wird. Man hat sie anfangs aus ringförmigen Elementen zusammengesetzt; sie werden aber gegenwärtig im Ganzen gearbeitet, und sind vielleicht die gröfsen Arbeitsstücke, welche in der gesammten Töpferei vorkommen. Einen hohen Grad von Vollkommenheit hat diese Fabrikation unter anderen in der Werkstätte von J. Cowen bei Newcastle am Tyne erreicht. Die Thonretorten, welche durchweg viel geräumiger und weiter, folglich auch gröfser und schwerer sind, als die eisernen, werden daselbst entweder aus freier Hand nach einer Leere, oder nach einem patentirten Verfahren mit Maschinen geformt, deren Einrichtung aus den Fig. 39, 40 und 41 hervorgeht.

Fig. 39.

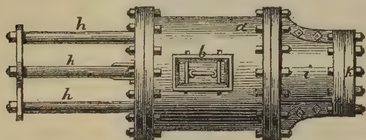
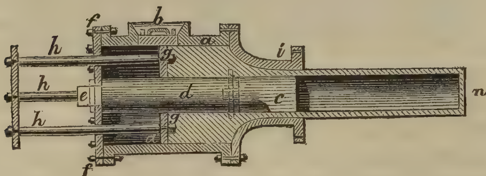


Fig. 40.



Fig. 41.



Die zu einer Retorte erforderliche Thonmasse findet sich in einem eisernen Cylinder, *a*, eingeschlossen und wird darin durch den Druck einer hydraulischen Presse, welche vermittelst der Stäbe *hhh*, die auf die bewegliche Platte *gg* wirken, mit einer bedeutenden Gewalt zusammengepresst, in Folge welcher sie langsam durch die Mündung *i* auf der entgegengesetzten Seite hervorquillt. Diese Mündung ist ⌒förmig ausgeschnitten und formt die äufsere Oberfläche der Re-

torte, während die innere Oberfläche von dem ebenfalls ⌒förmig gestalteten Kopfe c des Dorns oder Stempels d geformt wird, welcher bis zu einer gewissen Strecke in die Mündung i frei hineinragt. Der Unterschied zwischen der Weite von i und der Dicke von c giebt die Stärke der Retorte. Bei dem Beginne der Formung, welche mit der Bildung der Rückwand n anfängt, ist die Mündung mittelst einer angeschrobenen Eisenplatte geschlossen, so dass durch das erste Vorrücken des Thones zwischen der Vorderfläche von c und der eisernen Schlussplatte eine Thonschicht eingepresst wird, welche die Rückwand n bildet. Hierauf wird die Schlussplatte weggenommen, wo sich denn unter fortgesetztem Drucke der Presse die Retorte formt, wie Fig. 41 darstellt. Sie wird von einer Bretterunterlage aufgenommen, und wenn sie die hinreichende Länge hat, mit Draht abgeschnitten, worauf die Operation von Neuem beginnt.

Von Zeit zu Zeit wird die Platte g mit den Stangen hhh (für welche besondere Oeffnungen in der Bodenplatte ff angebracht sind) zurückgezogen und der verbrauchte Thon in dem Cylinder a durch die Oeffnung b ergänzt; e dient zur Befestigung des Dornes d.

Bei der bedeutenden Masse und der unregelmäfsigen Form dieser Retortenkörper ist die Gefahr des Reifsens im Feuer sehr grofs, und kann nur durch ein möglichst langsames Trocknen und Brennen (der Brand dauert 14 Tage), so wie durch eine passende Beschaffenheit ihrer Masse beseitigt werden. Diese Beschaffenheit wird erzielt, wenn die Masse durch einen gewissen Grad von Porosität gegen die Ausdehnung und Zusammenziehung weniger empfindlich gemacht wird. Nach dem Patente von Cowen wird dieser Zweck vollständig erreicht, wenn man dem feuerfesten Thon, woraus die Masse besteht, eine gewisse Quantität Sägespäne, Steinkohlen- oder Coakpulver zusetzt. Die Retorten verlieren zwar dadurch etwas an Gasdichtigkeit, doch wird dieselbe bei dem Gebrauche sehr bald durch den Graphitabsatz wieder hergestellt. Die Einrichtung der Oefen ist nicht gerade wesentlich von der vorhergehenden verschieden.

Nach einem Patente von Croll gewährt es einen wichtigen Vortheil, wenn man thönerne und eiserne Retorten in demselben Ofen verbindet, und zwar so, dass die Hitze die thönernen zuerst und später die eisernen trifft. Bei einer solchen Disposition soll man mit 12 Gwthln. Coak als Feuermaterial auf 100 Gwthle. Gaskohle ausreichen.

In der Regel rechnete man bei den früheren Einrichtungen auf 100 Thle. zu destillirender Kohle, 50 Thle. Feuerungskohle. Im Hospital St. Louis in Paris ergab sich nach einem gröfseren Durchschnitte ein Verhältniss von 56 Thln. Brennmaterial auf 100 Thle. der destillirten Gaskohle. In den grofsen ⌒förmigen Retorten kann man in der Stunde einen Centner Kohlen abtreiben, wozu nur 23—25 Pfd. Coaks nöthig sind.

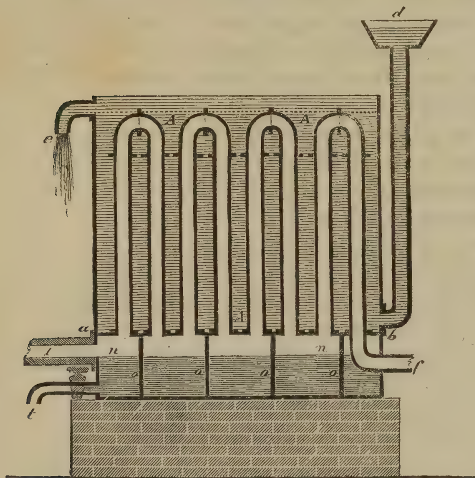
Bei dem bestehenden Gange der Destillation, wie er allgemein üblich ist, ist und bleibt es ein grofser Nachtheil, dass die letzten Antheile Gas sich unter Umständen bilden, unter denen sie gleich bei ihrem Auftreten wieder zersetzt werden müssen. Um denjenigen Antheil der Beschickung, der das Gas abgegeben hat, sogleich aus dem Bereiche des Feuers zu bringen (dies ist nämlich die Aufgabe), hat man drehbare Retorten vorgeschlagen, oder solche, in welchen sich die Be-

schickung langsam bewegt; aber alle diese Erfindungen sind zu künstlich, und bis jetzt in die Praxis nicht übergegangen.

Die Condensation.

Die entwickelten flüchtigen Producte, ein Gemisch von Wasser- und Theerdämpfen und von Gas gelangen zuerst in die Verdichter oder Kühlgefäfse, um die beiden ersten Bestandtheile, so weit als bei der gewöhnlichen Temperatur möglich ist, abzuscheiden. Eine sehr gewöhnliche Einrichtung ist in Fig. 42 abgebildet; sie besteht aus einem eisernen Kasten mit einem zweiten Boden *ab*; der mit Wasser erfüllte obere Raum *A* enthält zugleich die Röhrenleitung in mehren Jochbiegungen, von denen jede einzelne luft- und wasserdicht auf *ab* aufgezogen ist. Der untere Raum ist durch 4 Platten *oooo* in eben so viele Zellen getheilt, in denen sich die verdichteten Flüssigkeiten bis zur Höhe *n n* ansammeln, und dann durch das gesperrte Rohr *l* abzufliefsen. Durch *d* strömt dem Apparat kaltes Wasser zu, durch *e* wird ihm das warmgewordene entzogen; das Gas selbst verfolgt bei *f* seinen weiteren Weg; *t* dient zum Ablassen des Theeres.

Fig. 42.



Neuerdings hat man ein anderes, obwohl ähnliches, doch viel vollkommneres System. Aus den bereits beschriebenen Vorlagen (*i* Fig. 36) streicht das rohe Gas zuerst durch eine Säule von Coaks, in einem weiten eisernen Gefäfse aufgeschichtet, woselbst es gleichsam filtrirt, und von den mechanisch fortgerissenen Theertheilchen befreit wird. Von hier aus geht es erst in den Kühlapparat (Condenser der Engländer).

Diese Condensers sind gusseiserne, liegende, viereckige Kasten, 50 und mehrere Fufs lang, und vermittelst Scheidewände in eine Reihe gegen einander abgeschlossener Kammern abgetheilt. In der Mitte jeder Kammer geht eine Zwischenscheidewand, aber nicht bis auf den Boden nieder, so dass zwei gleiche communicirende Abtheilungen entstehen. Das Gas streicht aus der vorderen Abtheilung abwärts um diese Zwischenwände herum, und dann aufwärts in die folgende Abtheilung. Der Uebergang von einer Kammer in die andere, oder was dasselbe ist, von der zweiten Abtheilung der vorhergehenden in die erste Abtheilung der nachfolgenden Kammer geschieht durch ein Röhrenjoch, d. h. zwei aus der Deckplatte des Condensers senkrecht aufsteigende, gusseiserne Röhren, welche durch ein halbkreisförmiges Stück mit einander verbunden sind. Um eine Wand zu ersparen, sind zwei solcher Con-

densers seitlängs zusammengekuppelt; die gemeinschaftliche Deckplatte trägt folglich auch eine Doppelreihe Joche und bedeckt zwei Reihen Kammern. Das Gas strömt durch die eine Reihe hin, durch die andere zurück.

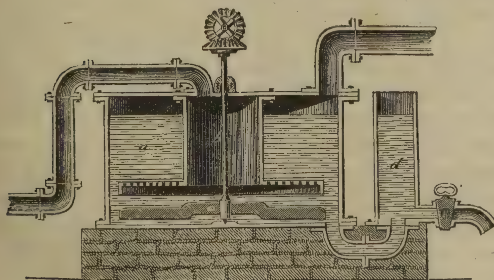
Auf jedes Röhrenjoch fliefst oben ein dünner Wasserstrahl, der sich ausbreitet, und die Röhren umhüllend hinabrinnt. Alle diese Wasserstrahlen sammeln sich auf der Deckplatte, zu einer etwa 2 Zoll hohen Schicht (die Platte ist zu dem Ende mit einem Rande versehen), von welcher das warmgewordene Wasser ununterbrochen abfliefst. Der verdichtete Theer sammelt sich am Boden der Kammern, und wird von da in die Cisterne abgelassen.

Aus den Condensers und dessen Vorapparaten, welche gewissermaafsen die mechanische Reinigung des Gases bewerkstelligen, tritt das Gas in die Apparate, welche zur chemischen Reinigung bestimmt sind.

Die Bestandtheile des rohen abgekühlten Gases lassen sich unter 3 Gesichtspunkte bringen: die eigentlich leuchtenden, die positiv schädlichen und die indifferenten, welche die Leuchtkraft des Gases gleichsam verdünnen, und zum Theil die Hauptmasse des Gases ausmachen, zum Theil nur in ganz geringen Mengen vorhanden sind. Das chemische Verhalten derjenigen Bestandtheile, welche nichts zur Lichtentwickelung beitragen, ist von der Art, dass einige — und zwar diejenigen, die gerade die Hauptmasse ausmachen, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Stickstoff — sich auf keine Weise aus dem Gas entfernen lassen. Nur die Ammoniak-, die Schwefel- und Cyanverbindungen bieten Eigenschaften dar, mittelst welcher sie ohne Schwierigkeit bei dem Betrieb im Grofsen beseitigt werden können. Was man die chemische Reinigung des Gases nennt, ist also keineswegs eine Entfernung aller derjenigen Stoffe, welche die Güte des Gases beeinträchtigen; sondern vielmehr die Abscheidung einiger derjenigen Stoffe, welche dazu bequeme Eigenschaften bieten. Diese Abscheidung hat bei einigen Bestandtheilen den Zweck, sie zu beseitigen, weil sie schädlich sind, wie der Schwefelwasserstoff und seine Verbindungen, welche bei der Verbrennung schwefelige Säure bilden, die beim Einathmen beschwerlich fällt; oder sie hat den Zweck, diese Bestandtheile zu gewinnen, weil sie nützliche Nebenproducte sind, wie das Ammoniak.

Anfänglich hat man vorzugsweise die Beseitigung des Schwefelwasserstoffes im Auge gehabt, und dazu das nahe liegende und sehr wohlfeile Mittel, den Kalk, gewählt, und zwar als Kalkmilch, in dem Fig. 43 abgebildeten Apparate angewandt. An den Deckel des äufseren Gefäfses ist ein tief in den Raum für die Kalkmilch *a* eintauchender trichterartiger Ansatz gasdicht befestigt, der sich unten erweitert. Das daselbst eintretende Gas drückt die Kalkmilch vor sich her bis zur Tiefe dieser Erwei-

Fig. 43.



terung, wo es durch die siebartige Durchlöcherung derselben in kleinen Blasen durch die Kalkmilch entweicht Der Weg, den eine gerade aufsteigende Blase zurücklegt, ist für eine vollständige Reinigung bei weitem zu kurz, man sucht ihn deshalb mit Hülfe des Rührapparats *b* zu verlängern. Die Axe desselben dreht sich unten in einer Pfanne, oben in einer Stopfbüchse vermittelst eines Getriebes und trägt über dem Boden die Flügel *c*, welche die Kalkmilch ununterbrochen in drehende Bewegung versetzen. Dadurch werden einerseits die Kalktheile gezwungen, gehörig schwebend zu bleiben und andererseits die Gasblasen genöthigt, langsam in langen schraubenförmigen Linien aufzusteigen. Das mit dem Hauptgefäfse verbundene Nebenrohr *d* macht es möglich, den Apparat zu entleeren und zu beschicken, ohne ihn auseinander zu nehmen.

Obgleich die Kalkmilch den Schwefelwasserstoff des Gases sehr vollständig absorbirt, so ist doch dieser Apparat mit augenscheinlichen Nachtheilen verknüpft: er erfordert eine besondere bewegende Kraft, bietet dem Gase einen Druck von 20 und mehr Zoll Wasser, welcher das Dichthalten aller rückwärts gelegenen Apparate bedeutend erschwert, und lässt endlich alles Ammoniak frei in dem Gase zurück. Durch den Vorschlag von Darcet — das Gas mittelst einer archimedischen Schraube durch die Kalkmilch zu treiben —, wird zwar der Druck, aber nicht die anderen Uebelstände gehoben.

Dieser schädliche Druck wird ohnehin viel einfacher und ohne mechanische Hülfsmittel durch die sogenannten trockenen Kalkreiniger umgangen, in welchen das Gas, statt durch Kalkmilch, durch einige Schichten Kalkhydrat streicht, welches mit wenig Wasser zu einem feuchten Pulver angemacht ist.

Durch die trockenen Kalkreiniger, welche zuerst von Bérard eingeführt wurden, wird das Ammoniak eben so wenig abgeschieden, als durch die nassen. Es folgten daher nach einander mehrere Vorschläge, welche die gleichzeitige Abscheidung des Ammoniaks und der damit verbundenen Stoffe bezweckten. So rieth Pénot das in den Kattunfärbereien abfallende schwefelsaure Bleioxyd als Reinigungsmittel zu verwenden. Es entsteht alsdann, hauptsächlich durch den Schwefelwasserstoff Schwefelblei, während die Schwefelsäure das Ammoniak zurückhält.

Dieselbe Idee, mittelst eines neutralen Metallsalzes einzuwirken, hat Mallet gehabt, welcher das schwefelsaure Manganoxydul, das beinahe als werthloses Salz in den Bleichkalkfabriken abfällt, oder auch den sehr wohlfeilen Eisenvitriol vorschlug. Die Anwendung dieser Salze, welche gelöst sein müssen, erzeugt zwar einigen Druck, doch gewähren sie eine genügende Reinigung, und es könnte Schwefelwasserstoff nur in dem Falle entgehen, wenn etwa eine höhere, als die einfache Schwefelungsstufe des Ammoniums, vorkommen sollte. Wenn diesen Vorschlägen daher in Bezug auf die Reinigung des Gases an sich kein wesentlicher Vorwurf gemacht werden kann, so sind sie doch vom ökonomischen Standpunkte aus keineswegs gerechtfertigt. Es handelt sich nämlich nicht blofs um die Abscheidung des Ammoniaks, sondern eben so sehr um seine Gewinnung in der werthvollsten Form. Bei den Methoden von Pénot und Mallet ist aber der Werth des gewonnenen schwefelsauren Ammoniaks gerade dadurch sehr beeinträchtigt, dass

man es mit den Blei-, Mangan- oder Eisenverbindungen verunreinigt erhält, von denen es nur mit neuen Kosten befreit werden kann.

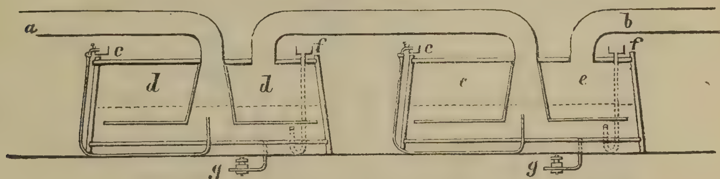
Aus diesem Grunde haben die genannten Reinigungsmethoden in der grofsen Praxis wenig Eingang gefunden, und einer anderen Reinigungsart weichen müssen, welche jetzt allgemein (besonders in England) im Gebrauche ist.

Das von den Condensers kommende Gas wird nach diesem System zuerst mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit Kalk gereinigt.

Eine Röhre leitet das Gas in ein cylindrisches Gefäfs von 10′ Durchmesser und 3′ Höhe, welches mit einem Gemisch aus 1 Theil concentrirter Schwefelsäure mit 400 Thln. Wasser angefüllt ist. Das Gas wird durch einen ähnlichen trichterförmigen Fortsatz wie der in Fig. 43 unter der Flüssigkeit ausgebreitet, und in kleinen Blasen unter einem Drucke von beiläufig 8 Zoll (so hoch steht nämlich die Flüssigkeit) durch dieselbe hindurch geleitet. Die Quantität Schwefelsäure, welche auf diese Weise in dem Apparate enthalten ist, würde sehr bald gesättigt und die Wirksamkeit des Apparates in unverhältnissmäfsig kurzer Zeit vorüber seyn. Wollte man aber gleich von vorn herein stärkere Säure anwenden, so hätte man eine Reaction derselben auf die Kohlenwasserstoffe des Gases zu befürchten. Man zieht es deswegen vor, in dem Maafse, als die Sättigung vorschreitet, frische Schwefelsäure aus einem zur Seite befindlichen Behälter regelmäfsig nachzuliefern. Man regulirt den Zufluss so, dass das specifische Gewicht die Grenze von beiläufig 1,17 nicht übersteigt.

Am besten verbindet man, wie in der Fig. 44, zwei solcher Ap-

Fig. 44.



parate mit einander. Wenn die Flüssigkeit in dem vorderen anfängt, alkalisch zu reagiren, so wird sie erneuert und die Reihenfolge umgekehrt, so dass das Gas in diesen zuletzt streicht.

Ein solcher Apparat reinigt in 24 Stunden 500,000 C.-F. Gas, und muss alle 3 Tage erneuert werden. Ein Gallon der gesättigten Flüssigkeit giebt durch einfaches Abdampfen 80 Unzen schwefelsaures Ammoniak, während die gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit der Gaswerke nur 14 Unzen per Gallon liefert.

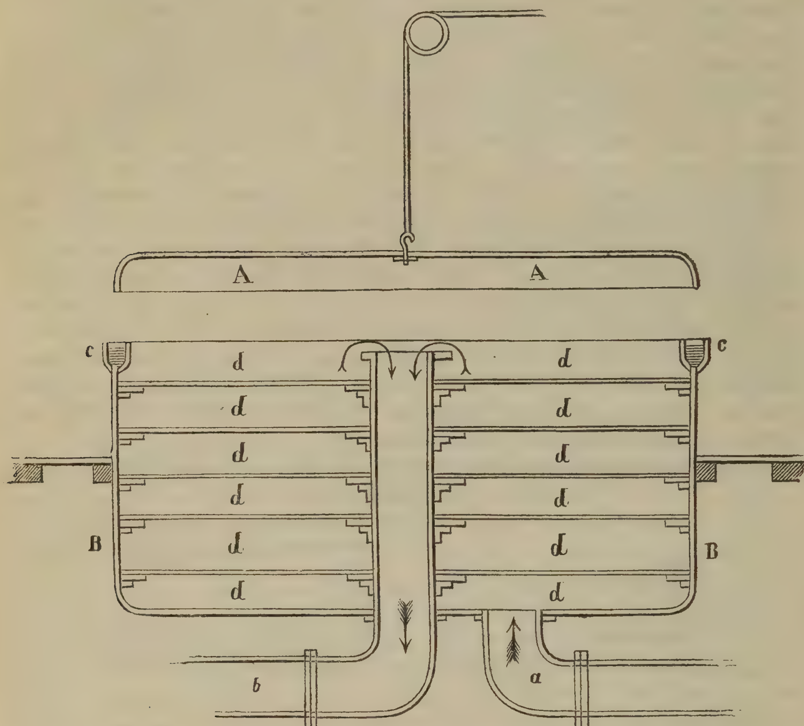
Die Reinigung mittelst Schwefelsäure ist zuerst von Turner angegeben und von Croll eingeführt worden.

Aus den Schwefelsäureapparaten tritt das Gas in ein besonderes Local zur Reinigung mit Kalk. Der Saal, worin die Kalkreiniger aufgestellt sind, ist zur gröfseren Bequemlichkeit unterschlagen, d. h. durch einen eingezogenen Dielenboden seiner Höhe nach in zwei Stockwerke getheilt. Da nun dieser Boden bis zur halben Höhe der Kalkapparate reicht, so ist der untere Theil derselben — der Boden, durch welchen das Gas zu- und austritt — vom unteren Stock aus zugänglich, wäh-

rend das Beschicken und Entleeren eben so bequem vom oberen Stock aus Statt findet.

Die Kalkreiniger (deren in gröſseren Gaswerken 6—8 sind) sind Gefäſse von der Gestalt und den Dimensionen der Schwefelsäureapparate aus starkem Eisenblech zusammengenietet. Ihre Einrichtung geht aus der Skizze Fig. 45 hervor. *A* ist der Deckel, der mittelst Flaschen-

Fig. 45.



zug und Gegengewicht leicht auf- und abbewegt werden kann. Sein umgebogener Rand taucht, wenn er aufsitzt, in die mit Wasser gefüllte Rinne *cc*, wodurch ein hydraulischer Schluss bedingt wird. Das Gas tritt durch das Rohr *a* ein, breitet sich in dem unteren Theile des Behälters *B* aus, durchdringt in dieser Ausbreitung die Horden *dddd*, auf welchen kaustischer Kalk zu mehreren Zoll hohen Schichten ausgebreitet ist, sammelt sich dann in dem Zwischenraume zwischen der obersten Horde und dem Deckel und entweicht endlich von da durch das Abzugsrohr *b*. Die Horden sind beweglich, und werden, wenn ein solcher Apparat hergerichtet werden soll, zuerst leer eingesetzt, worauf man den Kalk über denselben ausbreitet, und mit der Gieſskanne benetzt.

Da zu Pulver gelöschter Kalk bei weitem nicht so kräftig wirkt, als benetzter oder breiartiger Kalk, da aber auf der anderen Seite ein zu nasser Zustand des Kalkes den Durchgang des Gases erschwert, so ist der richtige Grad der Befeuchtung eine sehr wesentliche Rücksicht. Am besten breitet man gelöschten oder zerfallnen Kalk als trocknes Pulver

auf den Horden aus und besprengt diese Schichten mäfsig mit der Giefskanne.

Der Gasstrom, welcher bei seinem Eintritt im Boden sich ausbreitet, steigt — in dem Verhältnifs langsamer, als der Durchmesser des Apparates den des Eintrittrohres übertrifft — durch die Kalkschichten auf, kommt dann zwischen der obersten Horde und dem Deckel in das Niveau der Mündung des Abzugrohres, wo er sich sammelt, und nach dem folgenden Kalkapparate abzieht. Es sind stets einige dieser Apparate für die Entleerung und Füllung offen; während dieser Zeit sind sie natürlich aufser Gang und der Gaszutritt abgesperrt. Da das Gas in die frisch gefüllten Apparate zuletzt eintritt, so sieht man, dass sich die Reihenfolge stets ändern muss in der Art, dass jedes Glied der Reihe mit jeder Umfüllung vom Anfang an das Ende versetzt wird. Das Vermengen des Kalkes mit Moos ist wieder abgekommen.

Der Reinigungskalk, sowie er von den Kalkapparaten abfällt, ist von jeher ein Gegenstand der Sorge für die Gasanstalten gewesen. Bei dem widrigen und starken Geruch, den er im frischen Zustande ausstöfst, ist er schwer unterzubringen, ohne dass er der Nachbarschaft lästig wird, Schadenersatz oder sehr bedeutende Transportkosten verursacht. Dieser Kalk absorbirt übrigens so schnell Sauerstoff aus der Luft, dass er sich erhitzt; er verliert dabei sehr bald seinen Geruch nach Schwefelwasserstoff, worauf eine weitere aber viel langsamere Oxydation eintritt. Graham hat einen solchen Kalk, der bereits mehrere Stunden der Luft ausgesetzt gewesen, und zwar in dem feuchten Zustande, wie er aus der Gasanstalt kommt, untersucht. Er fand:

Unterschwefeligsauren Kalk	12,30
Schwefeligsauren Kalk	14,57
Schwefelsauren Kalk	2,80
Kohlensauren Kalk	14,48
Kalkhydrat	17,72
Schwefel	5,14
Sand	0,71
Gebundenes Wasser	8,49
Freies Wasser	23,79
	100,00.

Das gewöhnlichste und wohl am nächsten liegende Auskunftsmittel ist, diesen Kalk als Düngemittel zur Verbesserung des Bodens zu verwenden, welcher Benutzung übrigens die stark desoxydirende Wirkung grofsen Eintrag thut. In dem Gaswerke Peter-Street-Station in London, und wahrscheinlich auch in vielen anderen Gaswerken hat man deshalb angefangen, ihn in einem Flammofen bis zur vollständigen Oxydation durchzucalciniren, worauf er als Dünger sehr gute Dienste thut. Im frischen Zustande ist er zur Bereitung von unterschwefeligsauren Salzen ein treffliches Material.

Nach welcher Methode auch das Gas destillirt oder gereinigt werden mag, stets werden zwei Hauptprodukte erhalten, nämlich die empyreumatischen Flüssigkeiten und das Gas. Diese Flüssigkeit, welche sich zuerst in der Vorlage, und aus dieser in grofsen gemauerten Behältern ansammelt, scheidet sich in eine wässerige Flüssigkeit, welche die Ammoniaksalze aufgelöst enthält und das Rohmaterial zur fabrikmäfsigen Gewinnung desselben ist, — und in den Theer. Den Theer pflegt man

durch Destillation in ein flüchtigeres Oel, das Hauptmittel zur Auflösung von Kautschuk, und in einen dickflüssigeren Rückstand zu scheiden, der zu Anstrichen gegen Nässe, bei der Asphaltpflasterung, bei der Theerdachbedeckung etc. benutzt wird. Jenes ölartige Produkt, ohne Zweifel aus sehr vielerlei Körpern gemischt, besitzt einen hohen Kohlenstoffgehalt und eine beträchtliche Leuchtkraft, wenn es unter schicklichen Umständen gebrannt wird; wie denn bereits eine ganze Reihe von Patenten vorliegt, welche neue, zu diesem Zwecke erfundene Lampenconstructionen zum Gegenstande haben. —

Der Theer, wie er nach Abscheidung der wässerigen Flüssigkeit zurückbleibt, liefert, wenn er in Retorten destillirt wird, aufs Neue Leuchtgas. Wenn man nun auf der anderen Seite bedenkt, dass der Theer, eben weil man ihn eigentlich wider Willen erhält, und weil er nicht in dem Verhältniss dargestellt wird, in welchem er gebraucht, sondern in welchem Gas erzeugt wird, immer schwer zu verwerthen, und den Gasfabriken, woran man wahre Seen von Theer sieht, zur Last seyn muss, so erscheint es von selbst als eine Unvollkommenheit der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohle, dass nicht wenigstens ein Theil des Theers selbst durch weiter getriebene Destillation in Gas verwandelt wird. Dass eine Verbesserung in diesem Sinne bevorsteht, ist mehr als wahrscheinlich, und dass die Industrie sich bereits mit diesem Project beschäftigt, ist völlig gewifs. So hat sich bereits am Schlusse des Jahres (1847) eine privilegirte Gasgesellschaft in Mannheim mit einem neuen Apparate angekündigt, in welchem gleichzeitig und zwar durch ein und dasselbe Feuer ohne Vermehrung der Arbeit Steinkohle und (der daraus entstehende) Theer destillirt werden. Der Apparat soll bereits an mehren Orten im Grofsen arbeiten, und scheint mit den Harzgasapparaten viel Aehnlichkeiten zu haben. Weitere Erfahrungen müssen darüber entscheiden.

Der chemische Bestand des Kohlengases, sowie seine Mischungsverhältnisse sind mehrfach geprüft worden. Die Ergebnisse der Untersuchung von Henry sind bereits bei einer früheren Gelegenheit S. 343 angeführt worden. Im Jahre 1846 hat Dr. Th. Thomson in Glasgow eine Reihe von chemischen Analysen zu technischen Zwecken vorgenommen, welche hier eine Stelle finden mögen.

Art des Gases	in 100 Theilen des Volumens					
	Sp. Gew.	Durch Chlor absorbirbar	Grubengas	Kohlenoxyd	Wasserstoff	Atm. Luft
Gewöhnliches Gas der Stadt Glasgow	0·582 bis 0,463	11,8 bis 17,8	47,3 bis 79,8	6,3 bis 15,0	2,2 bis 22,8	10—12
Gas von Greenock aus Skaterigkohle (S. 340.)	0·497	14,5	66,5	7,1	12,3	
Lesmahagowkohle »	0·560	17,5	60,0	12,0	11,5	
Monklandkohle »	0·622	20,0	48,8	11,8	17,3	

Sämmtliche analytischen Untersuchungen über das Leuchtgas (sey es aus Kohlen oder sonstigen Materialien) sind nach einer Methode ausgeführt, welche sich nicht gerade durch Genauigkeit auszeichnet und ziemlich summarisch ist. Ein genaueres Studium dieses wichtigen technischen Erzeugnisses, nach genaueren und mehr ins Einzelne gehenden Methoden wäre daher mehr als gerechtfertigt. Wir glauben einstweilen auf eine demnächst erscheinende Arbeit über Kohlenleuchtgas aufmerksam machen zu müssen, welche unter Bunsen's Leitung in Marburg ausgeführt wurde.

Das Oelgas.

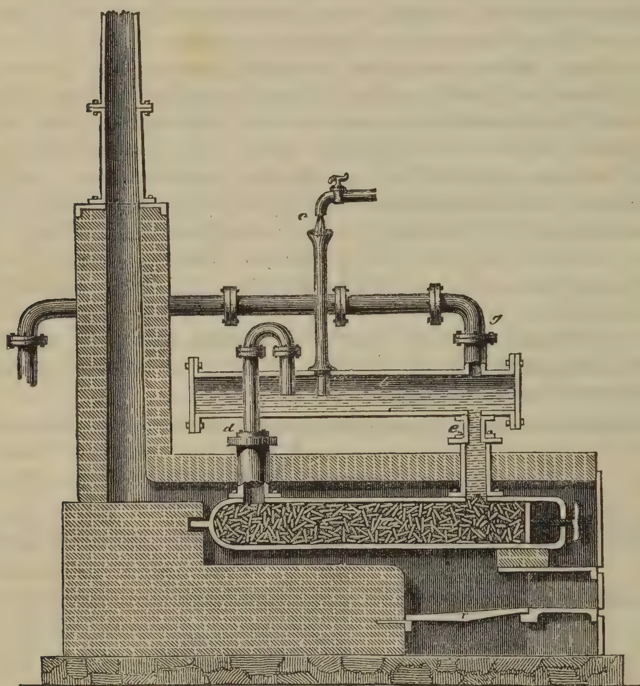
Die gewöhnlichen Samenöle lassen sich gut und ohne Rückstand mittelst der Dochte verbrennen. Es ist also eigentlich kein Grund vorhanden, die Brennöle zur Beleuchtung in Gas zu verwandeln. Doch erfordert die Beleuchtung mit Dochten eine sehr grofse Reinheit des Materials, so dass es in vielen Fällen von Vortheil seyn kann, unreines Oel, Oeltrub, Fettabfälle aller Art zu Leuchtgas zu benutzen, die sonst für die Beleuchtung verloren wären; denn der schmutzigste Abfall und der schlechteste Thran liefert ein vollkommen so schönes Gas, als das feinste geläuterte Oel. Schon aus diesen wenigen Gründen geht hervor, dass die Oelgasbereitung nie in grofsem Maafsstabe auftreten wird. Hingegen ist sie häufig im Gebrauch, wo nur einzelne Gebäude, Gesellschaftshäuser etc. durch Gas erleuchtet werden sollen, weil die Bereitung des Oelgases bei weitem einfacher ist, als die jedes andern Gases. Auch sind Fälle bekannt, wo die Oelgasbeleuchtung sich schon allein durch die bessere Controle und die Sicherheit gegen Veruntreuung als rentabel erwiesen hat. Für die Oelgasbereitung sind im Ganzen ähnliche Gesichtspunkte maafsgebend, wie bei dem Kohlengas, und es lassen sich die nöthigen Anhaltspunkte für die Praxis aus den Versuchen von Henry entnehmen, welche sich auch auf diesen Gegenstand erstrecken. Nach ihm steht die Temperatur, bei der das Gas erzeugt wird, und seine Qualität in folgendem Zusammenhange:

Material der Leuchtgase.	Temperatur der Destillation.	Spec. Gew. des Gases	Durch Chlor absorbirt	Grubengas	Kohlenoxydgas	Wasserstoffgas	Stickstoff
			in 100 Raumtheilen Leuchtgas.				
Oel .	lebhafte Rothglühhitze	0,464	6	28,2	14,1	45,1	6,6
Oel .	desgleichen	0,590	19	32,4	12,2	32,4	4
Oel .	möglichst niedere Temp.	0,758	22,5	50,3	15,5	7,7	4
Thran .	dunkele Rothglühhitze	0,906	38	46,5	9,5	3	3

Diese Zahlen zeigen zuvörderst, dass das Oelgas durchschnittlich bei weitem, selbst um das Doppelte reicher ist an ölbildendem Gas und an Kohlenwasserstoffen von derselben Leuchtkraft, wie denn auch seine Dichtigkeit in demselben Verhältnisse gröfser ist. Diese Zahlen geben ferner die für die Praxis wichtige Thatsache zu erkennen, dass bei ganz schwacher Rothglühhitze die Güte des Gases am höchsten ausfällt. Die Temperatur der niederen Rothglühhitze ist nämlich hinreichend, um jene Kohlenwasserstoffe zu erzeugen, nicht aber um sie

zu zersetzen, während bei starker Rothglühhitze diese Gase unaufhörlich wieder zerfallen, und dabei in dem Apparate Kohle absetzen, die sehr beschwerlich fällt. Das Oel hat als Material für die Gasbereitung den grofsen Vorzug, dass es weder Schwefel- noch Ammoniak-, noch ähnliche Verbindungen liefert, und folglich die so umständliche Reinigung gänzlich erspart wird. Es gelingt übrigens niemals, das Oel auf einmal und vollständig in Gas zu zersetzen. Man erhält vielmehr ein Gemenge von eigentlichem Gas mit verdichtbaren Dämpfen, welche zu dem Oel in demselben Verhältnisse stehen, wie der Theer zu der Steinkohle, nur mit dem Unterschiede, dass sie aus lauter Flüssigkeiten bestehen, und deshalb nie dickflüssig wie Theer, sondern vielmehr dünnflüssig wie Wasser sind. Sie gehen bei der Destillation im Grofsen immer wieder in die Zersetzungsgefäfse zurück, und werden deshalb bei der Oelgasbereitung, welche überhaupt neben dem Gas kein anderes Product liefert, nicht als ein besonderes Erzeugniss erhalten. Aus der Figur 46 ist die

Fig. 46.



Einrichtung des Oelgasapparates im Zusammenhange ersichtlich. Um die Gasentwicklung zu beschleunigen und den Aufenthalt des bereits entstandenen Gases im glühenden Raume abzukürzen, füllt man die Retorte *a* mit Ziegel- oder Coakstücken, welche dann die glühende Oberfläche aufserordentlich vermehren. Der zweite Cylinder *b* dient als Vorrathsbehälter und Vorlage zu gleicher Zeit, zu welchem Zweck *a* und *b* an zwei Punkten *d* und *e* in Verbindung stehen. Aus einem über der Werkstätte angebrachten grofsen Oelbehälter strömt das Oel in einem

Strahl von bestimmter Stärke zunächst durch das Speisungsrohr *c* nach *b*, welches dadurch stets bis zu einer gewissen Höhe gefüllt bleiben muss. Aus *b* fliefst das Oel durch das Ansatzrohr *e* nach *a*, um, daselbst zersetzt und in Gas und Theer verwandelt, durch *d* wieder nach *b* zurückzukehren. Das Rohr *d* biegt sich in einem kurzen Schenkel wieder abwärts unter den Spiegel in *b*, so dass die Dämpfe des zersetzten Oels stets das Vorrathsöl darin durchstreichen müssen, um ihren Theer abzusetzen. Die Retorte *a* wird also nicht sowohl mit Oel, als vielmehr mit einem Gemenge von diesem und Oeltheer gespeist, in der Art, dass alle verdichteten Producte so lange mit frischem Oel in die Retorte zurückkehren, bis sie vollkommen in Gas verwandelt sind. Wegen der Ablagerung von Graphit ist man von Zeit zu Zeit genöthigt, die Retorten zu öffnen, zu reinigen, und die Coak- oder Ziegelstücke zu erneuern; wie man sieht, ist der Gang der Oelgasdestillation im Uebrigen ein ununterbrochener.

Die Leuchtkraft des Oelgases rührt so wenig, wie die des Kohlengases allein vom ölbildenden Gase her. Es enthält vielmehr nicht unbedeutende Quantitäten von ölartigen Dämpfen, welche nach Hefs mit dem ölbildenden Gas gleiche Zusammensetzung haben. Schon Faraday beobachtete, als man Oelgas zu gewissen Zwecken unter einem Drucke von 30 Atmosphären comprimirte, dass sich dabei jene Dämpfe zu einer Flüssigkeit verdichteten, welche $^1/_{7500}$ vom Volum des Gases ausmachten. Es gelang ihm, 3 Kohlenwasserstoffe, nämlich das Benzol ($C_{12}H_6$), das Ditetryl (C_4H_4) nebst einem dritten von der Zusammensetzung C_4H_3 (?) aus dem Gemenge der übrigen zu isoliren, welche 80—90 Proc. Kohlenstoff enthalten.

Nach sicheren Angaben liefert ein Cub.-Fufs Oel 6—700 Cub.-Fufs Gas, oder 22—25 Cub.-Fufs per Pfund, was 90—96 Proc. vom Gewichte des Oeles entspricht.

Das Harzgas.

Seit das Colophonium oder Geigenharz in grofser Menge und zu ziemlich mäfsigen Preisen von Nordamerika aus auf die europäischen Märkte gebracht wird, ist man auf die Idee gekommen, dasselbe zur Gasbereitung zu verwenden, und hat diese Idee an mehreren Orten ausgeführt. So in Paris, Antwerpen, Frankfurt a. M. etc.

Das Colophonium liefert durch seine Zersetzung in der Hitze neben dem Gas eine Anzahl flüchtiger Producte, welche bei gewöhnlicher Temperatur theils flüssig, theils fest sind, und bei der Destillation als ein flüssiges Gemenge erhalten werden, welches im Aeufsern manche Aehnlichkeit mit dem Terpentinöl hat, und schlechtweg Harzöl genannt wird.

Das Harzöl ist auf seine näheren Bestandtheile von Pelletier, Walter und Dumas untersucht worden. In den französischen Harzgasfabriken scheidet man das aus dem Gas condensirte, dunkelbraune Oel durch Rectification in drei Producte:

1) die *vive Essence*, welche zwischen 130° und 160° übergeht;
2) das *huile fixe*, welches von 280° an übergeht, und
3) die *Matière solide*, welche von 350° an abdestillirt wird, bis nur noch Kohle übrig bleibt. —

Das erste Product, die *vive Essence*, enthält hauptsächlich die zwei folgenden Körper:

Harz- (Retin-) Naphta, $C_{14}H_8$, unter Allen am flüchtigsten, siedet bei 108° C. und hat ein specifisches Gewicht von 0,86; ihr Kohlenstoffgehalt beträgt 91,5 Proc.; — und das

Retinyl oder Harzöl im engeren Sinne, $C_{18}H_{12}$, ebenfalls farblose Flüssigkeit von 90,2 Proc. Kohlenstoff und von 0,87 specif. Gew., siedet bei 150° C.

In dem *huile fixe* sind ebenfalls zwei Stoffe enthalten, welche sich in ihren äufseren Eigenschaften mehr den Fetten anschliefsen: das Retinol oder Harzthran, und das Metanaphtalin oder Harzfett.

Das Retinol, $C_{32}H_{16}$, farblose Flüssigkeit von 0,9 specif. Gew., aber nicht dünnflüssig wie die vorhergehenden von ölartiger thraniger Beschaffenheit, und am wenigsten flüchtig. Sie siedet erst zwischen 236 und 244° C. und enthält 92,3 Proc. Kohlenstoff. — Wenn diese drei Kohlenwasserstoffe abdestillirt sind, so bleibt eine dicke fette Flüssigkeit zurück, welche das Metanaphtalin ist, ein krystallinischer Stoff, von derselben Zusammensetzung wie das Naphtalin. Sein Siedepunkt liegt bei 325° C., sein Kohlenstoffgehalt ist 93,8 Proc.

Die *matière solide* ist von butterartiger Consistenz und aus Retinol, Naphtalin und Metanaphtalin zusammengesetzt.

Die hohe Flüchtigkeit dieser Bestandtheile des Harzöles, deren Siedpunkt, wie man sieht, weit unter der Rothglühhitze liegt, ist ein grofser Uebelstand bei der Bereitung des Harzgases, weil sie unvermeidlich unmittelbar nach ihrer Bildung, und zwar viel eher entweichen werden, als sie die Temperatur annehmen können, wobei sie sich in Gas verwandeln. Einem von zwei Uebelständen ist man deshalb jedenfalls ausgesetzt: entweder, wenn man die Quantität des Harzöles beschränkt wissen will, muss man die Zersetzungsproducte des Harzes durch mehrere Retorten treiben, alsdann aber wird der Apparat complicirt und die Feuerung kostspielig; oder man destillirt mit einer einzigen Retorte, alsdann erhält man zu viel Harzöl.

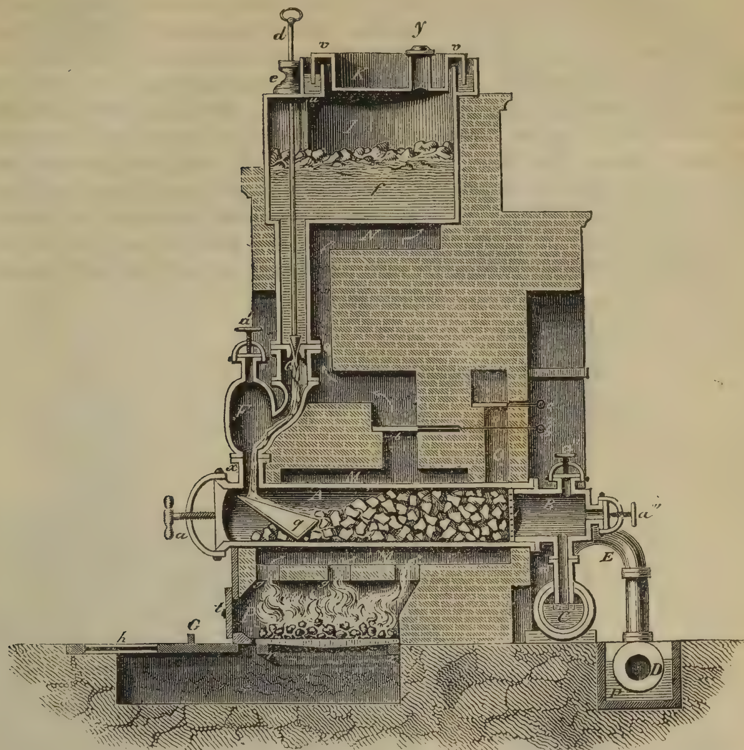
Ein anderer nicht minder grofser Uebelstand ist der Aggregatzustand des Harzes. Wäre das Harz im gewöhnlichen Zustande flüssig, so würde sich die Destillation des Harzgases von der des Oelgases in Nichts unterscheiden, und es könnte derselbe Apparat dazu benutzt werden. Um jedoch die Retorten bequem, sicher und regelmäfsig speisen zu können, muss das Harz durchaus vorher flüssig gemacht werden. In der Art, wie dieses ausgeführt wird, ist die Methode der verschiedenen Harzgasanstalten verschieden. Bei Einigen wird das Harz vorher in Terpentinöl, bei Andern in Harzöl selbst aufgelöst, während bei einer dritten Methode das Harz einfach durch die von den Retorten abfallende Wärme geschmolzen wird.

Von der letzten Art sind die beiden im Nachstehenden beschriebenen Apparate, welche neben Gas stets Harzöl als Nebenproduct gewinnen, das man nach den Umständen zu verwerthen sucht.

Die Figur 47 ist der Harzgasapparat von Chaussenot. Der Zug des Feuerraumes *P* wird durch den Aschenfall vermittelst des Schiebers *C* geregelt, der sich in dem Falz *h* wagerecht hin und her bewegt. Die Luft, von unten durch den Rost *r r* und den Brennstoff streichend, bildet eine starke Flamme, welche zunächst durch die Oeffnungen *g g g* des Feuergewölbes in dem Heizraum *M* die Retorte *A* umspielt, um dann durch die Züge *NN* vor ihrem Entweichen in die Esse den Harzbehälter

J zu heizen. Soll dieser gefüllt werden, so sperrt man das Feuer durch

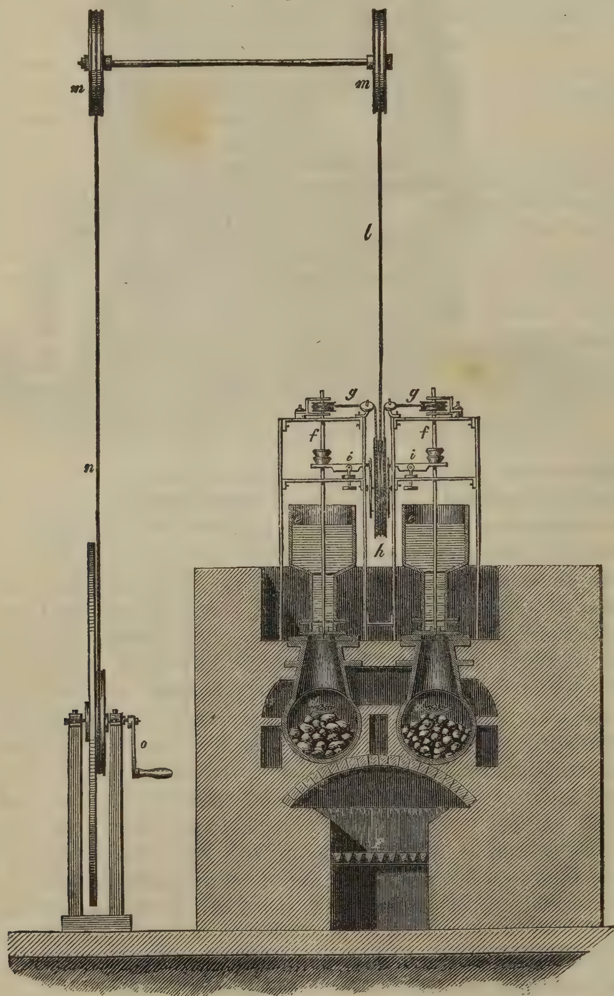
Fig. 47.



den Schieber *b* von *N* ab und eröffnet ihm zu gleicher Zeit einen directen Ausweg in *O* durch Oeffnen des dritten Schiebers *c*. Die beiden Schieber werden von aufsen mittelst eiserner Stäbe und Ringe angezogen. Beim Chaussenot'schen Apparate ist man nicht gezwungen, das Harz in Harztheer zu lösen, weil in dem zur Schmelzung bestimmten Behälter *J* mit seinem Abflufsrohre, stets von heifser Luft umgeben, kein Erstarren des am Boden schmelzenden Harzes *f* mehr stattfinden kann. Nach vorhandenen Erfahrungen entbinden sich schon beim blofsen Schmelzen des Harzes entzündliche Gasarten, welche für die Anstalten feuergefährlich sind. Um solchen Zufällen vorzubeugen, ist der Rand von *J* mit einer wassererfüllten Rinne *uu* versehen, in welche der Rand *vv* des Deckels *K* — also unter Wasserverschlufs — eintaucht. Mittelst des Ansatzes *y* können jene Dämpfe leicht in die Esse, oder unter den Rost geleitet werden. Das geschmolzene Harz fliefst nach einander durch *G* und *x* in die Retorte *A*. Zwischen *J* und *G* befindet sich die Platte *o*, in der Mitte mit einer trichterförmigen Oeffnung und Ansatz versehen, in welcher die kegelförmige Spitze der Stange *d* sich bewegt. Wird diese durch die Büchse *e* weiter herausgezogen, so empfängt die Retorte *A* einen stärkeren, wird sie tiefer eingesenkt, einen dünneren Strahl geschmolzenen Harzes, oder der Zuflufs hört ganz auf. Das aus *x* kommende Harz wird von dem Blech *q* rückwärts in die Re-

torte geleitet, wo die Coaks liegen. Letztere werden durch das Gitter *l* verhindert, in den Retortenhals *B* vorzufallen, in welches nur das Gas eintritt, um durch ein Rohr abwärts in den Theersammler *C* und von da durch *E* in das Kühlrohr *D* zu gehen, welches in einem langen Troge *P* im Wasser liegt. *C* bleibt stets, und zwar zum gröſseren Theil mit Harz-(theer-)öl angefüllt, um die Mündung von *x* abgesperrt zu erhalten; diese taucht also in *C* ein, während das hinter der Durchschnittsebene der Zeichnung gelegene Gasrohr *E* von oben nur durch die Wand der Vorlage *C* geht. Der über *x* befindliche Hals *F* trägt den kleinen Ansatz *a'*; dieser, so wie *a''* und *a'''* sind fortwährend geschlossen und dienen nur zum Einführen von eisernen Stäben zum Reinigen der Retortenzugänge. *a* ist ein gerade so eingerichteter Ansatz, um den Deckel der Retorte anzuschrauben. Es sind nämlich *a*, *a'*, *a''* und *a'''* sämmt-

Fig. 48 a.



lich mit Bügeln und Schrauben versehen, um kleine Schlufsplatten flach gegen die Oeffnung zu pressen. In einem solchen Ofen geht also die Destillation ununterbrochen fort, bis der Kohlenabsatz in der Retorte ein Umfüllen derselben erforderlich macht.

Fig. 48 a. b. c. d. stellt den Harzgasapparat von Philipp Mathieu dar. Die Einrichtung ist gröfstentheils aus der Zeichnung selbst verständlich. Die Retorte C hat an den beiden Enden viel mehr Wandstärke als in

Fig. 48 b.

Fig. 48 c.

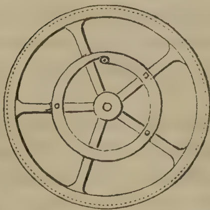
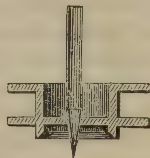


Fig. 48 d.



der Mitte. Das vorräthige Harz befindet sich in e, der Stab f geht mit

seinem unteren Ende in eine konische Spitze aus, welche in der konischen Oeffnung spielt, die von *e* nach *C* führt. An seinem entgegengesetzten Ende geht dieser Stab durch das Ende eines Balanciers *i*, der durch das Excentricum an der Rolle *h* auf und nieder bewegt wird. Die Umdrehung der Rolle *h* geschieht mittelst der Kurbel *o*, und wird durch *l*, *m* und *n* vermittelt. Auf diese Weise fliefst in regelmäfsig wiederkehrenden Perioden das geschmolzene Harz in die Retorte hinab, woselbst es durch die Schalen *d* aufgefangen und besser vertheilt wird. Die vielen Verschlüsse *a'* dienen zur bequemeren Reinigung der Röhren.

Das Harzöl, welches man als Nebenproduct bekommt, ist zwar in seinen drei, oben bezeichneten Producten verschiedener Anwendungen fähig, bleibt aber stets ein unvermeidliches Uebel. Diese Anwendungen sichern zwar bei dem geringen Umfange der Harzdestillation den Absatz, sie würden aber sogleich entwerthet, wenn diese Industrie einige Ausdehnung gewönne.

Das Gas aus bituminösen Schiefern.

Die bituminösen Mergelschiefer, welche an mehreren Punkten in Frankreich vorkommen, so bei Vouvant in der Vendée, bei Autun, Menat etc., sind leicht entzündlich, und brennen mit langer, rufsender Flamme. Wenn sie geglüht werden, so gehen sie ohne Veränderung ihrer Form in einen porösen Coak über, welchen man, wie die Knochenkohle, zum Entfärben angewendet hat. Bei der Zerlegung des Schiefers von Vouvant hat man erhalten:

Mineralische Theile	61,6
Kohle	7,7
Bestandtheile, die sich vor der Dunkelrothglühhitze verflüchtigen	3,2
Schieferöl	14,5
Wasser	3,2
Gas	9,8
	100,0.

Dieses Oel aus dem Schiefer ist braun, in dem auffallenden Lichte grün; es wird in der Kälte dickflüssig, wobei Paraffin herauskrystallisirt. Die näheren Bestandtheile des Oeles scheinen höchst mannichfaltig zu seyn; auch ist es bis jetzt nicht gelungen, dieselben von einander vollständig zu scheiden, man trennt sie nur im Allgemeinen in die flüchtigeren Oele, die bei 40 und 50° sieden, und die weniger flüchtigen, deren Siedepunkt jenseits 200° C. liegt.

Die technische Benutzung dieser Schiefer beruht auf der Destillation des Oels, und theilweise auf der Verarbeitung zu Gas; sie ist eine neue Industrie, welche Selligue in Frankreich, ihrem einzigen Vaterlande, eingeführt hat.

Man destillirt zuerst die Schiefer in grofse Retorten, von denen mehrere in einer Feuerung liegen, und erhält dabei vier verschiedene verdichtbare Producte, nämlich 36½ Proc. dünnflüssiges, bituminöses Oel von dem specif. Gew. 0,76 — 0,81, welches ein gutes Auflösungsmittel für Harze, aber auch das Material für die Gasbereitung ist, 26 Proc. eines Oels, welches in Lampen gebrannt werden kann, und 14 Proc. eines ganz

dickflüssigen fetten Oels, welches Paraffin enthält, und zur Maschinenschmiere gebraucht werden kann.

Die Darstellung von Leuchtgas aus dem zuerst genannten Oele ist von Selligue nach einer neuen Methode und ganz eigenthümlichem Princip ausgeführt worden, welches auch in andern ähnlichen Fällen, z. B. bei dem Harzöl von Nutzen seyn kann. Nach diesem Princip werden gleichzeitig Wasser und Schieferöl zersetzt, und die Zersetzungsproducte alsbald der gegenseitigen Einwirkung ausgesetzt. Man erreicht dadurch erfahrungsmäfsig zweierlei: der Absatz von Retortengraphit wird gänzlich vermieden und eine viel höhere Ausbeute an Gas erhalten, als der Schiefer allein liefern kann.

Zu dem Gasapparat von Selligue, welcher in der nachstehenden Figur abgebildet ist, gehört eine Batterie von 3 Retorten (solcher Batterien sind zwei in jedem Ofen), welche beständig auf der Temperatur der Rothglühhitze erhalten werden. Zwei von diesen Retorten sind mit Kohle gefüllt; ein mäfsiger Strom von Wasserdampf tritt in die vorderste Retorte ein, und zersetzt sich beim Durchstreichen durch die Kohle in Wasserstoff und Kohlenoxyd. Diese Zersetzung, noch etwas unvollständig, wird in der zweiten Retorte vollendet, welche zu diesem Zwecke die heifseste Stelle des Ofens einnimmt. Sie dient insbesondere dazu, die Kohlensäure, die sich etwa vorher gebildet hat, zu Kohlenoxyd zu reduciren. Der glühende Strom von Kohlenoxyd und Wasserstoff treten in die dritte und letzte Retorte, wo sie dem in Zersetzung begriffenen Schieferöl begegnen. Diese Retorte ist, um die glühende Oberfläche zu vermehren, zu zwei Drittel mit Ketten angefüllt. Ein ununterbrochener Strom von Schieferöl (im Verhältniss von 4 — 5 Lit. die Stunde auf 8 bis 10,000 Lit. Gas) rinnt von oben herab in die Retorte, wo er von den glühenden Wänden und den glühenden Ketten augenblicklich zersetzt und mit dem Strom von Wasserstoff und Kohlenoxyd in Wechselwirkung gebracht wird.

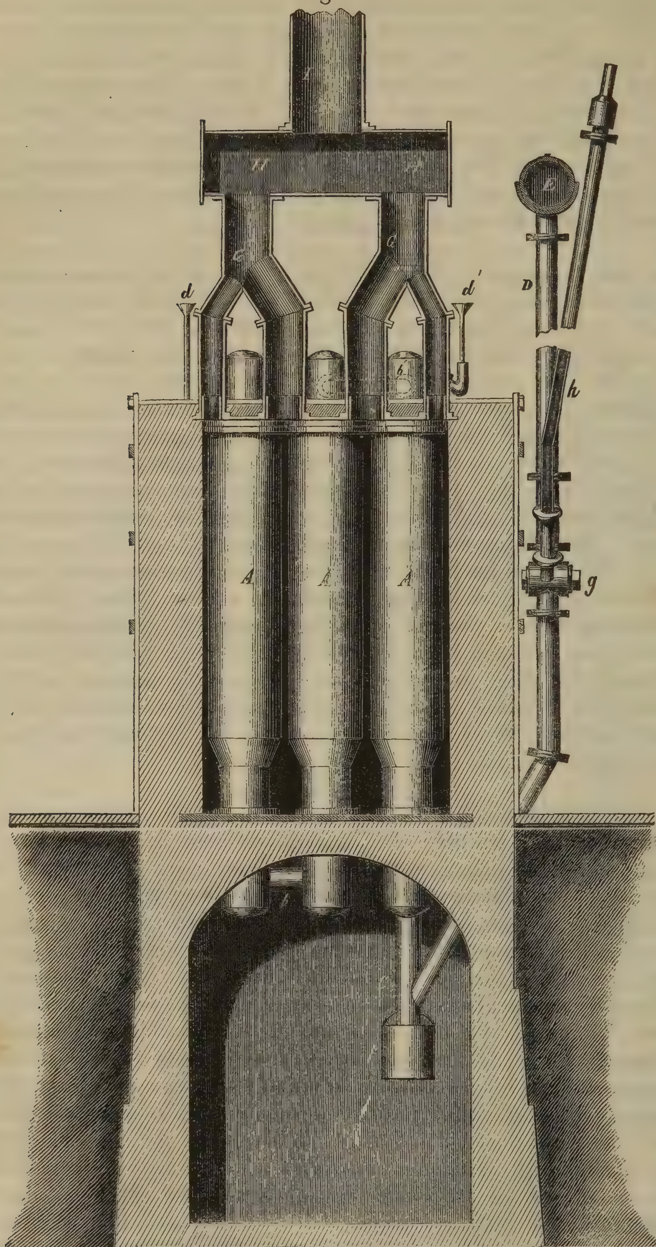
A, *A'*, *A''*, Figur 49 u. 50 (folg. Seite) sind die drei Retorten, die letztere die mit Ketten gefüllte. Die beiden vorderen *A*, *A'* sind durch das horizontale Rohr *b* verbunden; ebenso communiciren *A'* und *A''* durch das Rohr *b'*. Das Wasser tritt durch das kleine (*S*förmig gekrümmte) Rohr *d* in ein weiteres horizontales Rohr, welches in der Feuerung liegt und in der Zeichnung nicht sichtbar ist. Aus diesem Rohr geht das Wasser, nachdem es sich in Dampf verwandelt hat, in die Retorte *A*.

Ein zweites, ebenfalls *S*förmiges enges Rohr *d'* leitet das Schieferöl in einem dünnen Strahle in die Retorte *A''*. Von dem untersten Theil der letzteren aus wird das fertige Gas nebst einem Antheil unzersetzt gebliebenen Schieferöls durch ein senkrecht absteigendes Rohr *C* nach dem untergesetzten Gefäfs *f* geführt, worin das Oel aufgefangen wird, während das Gas durch das Rohr *D* aufwärts in die gemeinschaftliche Vorlage *E* aufsteigt. Aus dem Rohre *D* mündet seitwärts das Rohr *h*, welches zum Probiren des Gases dient, zu welchem Zweck an der Verbindungsstelle ein Hahn *g* angebracht ist.

G, *G*, so wie *H H* sind Rauchröhren, welche mit dem eigentlichen Apparate nichts zu thun haben, sondern nur die heifsen Gasarten der Feuerung in die Esse *J* abführen.

Wie man sieht, stehen die Retorten nicht horizontal, wie gewöhnlich, sondern senkrecht in dem Ofen, welcher zu der Klasse der Flamm-

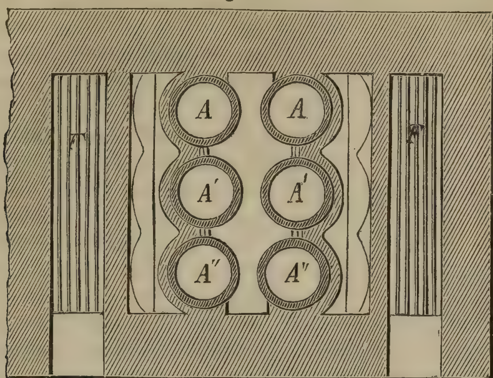
Fig. 49.



öfen gehört. Wie die Figur 50 zeigt, so hat jede Batterie ihren Heizraum mit dem Roste *F* neben sich, dergestalt, dass jede Doppeltbatterie,

wie sie zu einem Ofen gehört, in einem gemeinschaftlichen centralen Heizraume liegt, welcher von den beiden Seiten her durch die Feuerung

Fig. 50.



begrenzt ist. Vermöge dieser Disposition empfängt der Heizraum zwei mächtige Flammen, welche über die Feuerbrücke hinweg zuerst an der Aufsenseite der Retorten (die aus diesem Grunde mit einem starken Thonbeschlag geschützt sind) nieder-, dann vereinigt in dem Zwischenraum zwischen den beiden Batterien aufwärts steigen, um endlich von da durch die Röhren *G* in den Kamin zu entweichen.

Ein Ofen, wie der beschriebene, mit zwei Apparaten, also 6 Retorten (zusammen von 6 Cub.-Met. Inhalt) liefert in 24 Stunden 2'400000 bis 2'800000 Lit. Gas, wobei 1231 Kilogr. Schieferöl nebst 400 Kilogr. Holzkohle als Gas- und 16 Hectoliter Steinkohle als Heizungsmaterial aufgehen.

Obgleich man an dem Erfolge dieser neuen Methode der Gaserzeugung im Allgemeinen nicht zweifeln kann; so enthalten doch die von Thénard, Dumas und Darcet der Academie in Paris und von Payen der *société d'Encouragement* erstatteten Berichte, so wie Peligot's Untersuchung über das Selligue'sche Leuchtgas, keineswegs hinreichende Thatsachen, um den Chemismus seiner Bildung aufzuklären. Die vorhandenen Angaben stehen vielmehr in starkem Widerspruch mit sich selbst, indem das Zeugniss jener Autoritäten sich für eine Quantität und eine Leuchtkraft dieses Gases ausspricht, die durch den Calkul aus den zum Grunde liegenden Details in keiner Weise gerechtfertigt werden kann. Wenn man nämlich die Quantität Gas, welche ein Pfund Oel liefert, das specif. Gew. dieses Gases und die Quantität Wasser zum Grunde legt, welches in derselben Zeit zersetzt wird, so müsste das Gas nahe 40 Proc. seines Volums Kohlenoxyd enthalten, während Peligot nur 28 Proc. durch Analyse gefunden hat; denn nach ihm besteht das Selligue'sche Gas, bei einem specif. Gew. von 0,650, aus 56 Vol.-Proc. Kohlenwasserstoff, 28 Vol.-Proc. Kohlenoxyd und 15 Vol.-Proc. Wasserstoff.

Die Entscheidung über den wahren Werth der Selligue'schen Gasbereitung muss daher weiteren Erfahrungen anheim gestellt werden.

Das Gas aus Seifenwasser.

Es kommt in dem Bereiche der Industrie und des praktischen Lebens nicht selten vor, dass an sich werthvolle und brauchbare Materialien,

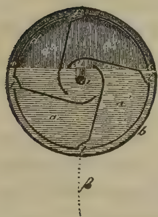
nachdem sie zu einem gewissen Zwecke gedient haben, gänzlich unbenutzt und ihrem ganzen Werthe nach verloren gehen. So liegt unter Anderem eine ungeheure Stoffverwüstung in dem Gebrauch der Seife, und es werden in der That jährlich Tausende von Centnern Fett und Alkali mit dem Seifenwasser weggeschüttet und auf diese Weise dem industriellen Kreislaufe entzogen. Da der Verbrauch von Seife in der Regel nicht centralisirt, sondern seiner Natur nach zersplittert und zerstreut ist, so hat allerdings die Wiedergewinnung des Fettes und Alkali's wegen des übermäfsigen Transports der ungeheueren damit verknüpften Wassermasse, in der Regel unübersteigliche Hindernisse. Dass sie jedoch unter manchen Umständen mit Vortheil ausführbar ist, beweist das Unternehmen von Houzeau-Muiron in Rheims, welchem ein interessantes und in öconomischer so wie in technischer Beziehung elegantes Verfahren zum Grunde liegt. Die Stadt Rheims hat nämlich eine bedeutende Industrie in Wollentüchern, welche mit Seifenwasser entfettet werden. Das gebrauchte Seifenwasser, ein sonst unnützer und wegen der Transportkosten beschwerlicher Abfall, enthält die Bestandtheile der Seife, unverändertes Fett vom Spinnen der Wolle nebst einigen thierischen Substanzen derselben. Dieses Seifenwasser wird aus den verschiedenen Fabriken abgeholt, und in einen grofsen Behälter in die Muiron'sche Anstalt gebracht, woselbst es mit 2 Proc. Schwefelsäure (oder doppelt so viel Salzsäure), mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, zersetzt wird. Nach 12 — 18 Stunden ist vollkommene Gerinnung eingetreten; das Wasser enthält Glaubersalz aufgelöst und etwas Gyps, der sich gröfstentheils zu Boden setzt, während eine sehr unreine, graue Fettmasse in Flocken, die viel Wasser einschliefsen, an die Oberfläche steigt. Die wässerige Flüssigkeit wird von unten abgelassen, so dass die Fettmasse zurückbleibt. Hierauf füllt man den Behälter aufs Neue mit Seifenwasser, welches ebenfalls zersetzt wird, und so fort, bis sich nach und nach eine hinreichende Masse jenes Fettes angesammelt hat. Dieses wird zuerst von dem gröfseren Theile des Wassers mechanisch befreit, und dann der Rest desselben durch Ausschmelzen verjagt. Das wasserfreie Fett kommt alsdann in einen zweiten Kessel zur Läuterung mit Schwefelsäure, worauf es filtrirt wird. Die Filtration liefert ein klares Oel, welches mit schwefelnatriumhaltiger Sodalauge (um das Eisen als Schwefeleisen abzuscheiden) zu einer brauchbaren Seife versotten wird. Der Rückstand, welcher nicht flüssig, sondern fest und sehr fettreich ist, wird zu einem vorzüglichen Leuchtgas nach einer ähnlichen Methode, wie das Harz destillirt, und zwar so, dass man das abfallende Theeröl zur Auflösung des frischen Materials verwendet, und in die Retorten zurückführt.

Aufser den obigen, namhaft gemachten, Materialien sind noch verschiedene andere in Vorschlag gebracht worden, haben jedoch nicht hinreichend praktischen Werth, als dass wir darauf eingehen könnten. So hat Seguin angerathen, bei der trockenen Destillation von Thierstoffen, wie Knochen, Fleisch etc. die fabrikmäfsige Gewinnung der animalischen Kohle mit der des Leuchtgases zu vereinigen. Solches Gas ist jedoch sehr schwer zu reinigen, und möchte kaum wie das aus Torf, den man ebenfalls vorgeschlagen hat, eine genügende Leuchtkraft haben.

Die Controle des Betriebs.

Man begreift wohl, dass bei einem so grofsen Betriebe, wie die Gasanstalten, unumgänglich nothwendig ist, stets eine klare Uebersicht über den Betrieb und über den Gang der Arbeit zu haben. Um diesen Anforderungen gehörig genügen zu können, ist in gröfseren Anstalten ein besonderes Zimmer vorhanden, worin die erforderlichen Maschinen sich befinden, und die Vereinigungsstelle bilden, an welcher die Leitung, die rückwärts vom Gaswerk kommt, mit derjenigen zusammenstöfst, die vorwärts nach den Gasbehältern und von da nach den consumirenden Quartieren der Stadt führt. Mittelst jener Maschinen, welche in England Gasmeter heifsen, wird die Quantität des erzeugten Gases nach Cubikfufsen gemessen, und dabei der Gang der Arbeit strenge controlirt, und endlich selbstthätig in ununterbrochenen Aufzeichnungen registrirt. Diese Gasometer, im wahren Sinne des Wortes, sind grofse viereckige, aus gusseisernen Platten zusammengeschrobene Kasten, die sich an eine Rückwand des Zimmers anlehnt, von wo aus die ganze Masse des producirten Gases durch das weite Hauptrohr eintritt; sie sind in grofsem Maafsstabe, was die sogenannten Gasuhren (bei weitem die üblichsten Apparate) zum Messen des Gases im Kleinen sind. Man denke sich ein cylindrisches Gefäfs *b*, Fig. 51, etwas über die Hälfte mit Wasser gefüllt, darin bewegt sich ein zweites ähnliches Gefäfs *d* um seine Axe, das durch Zwischenwände in vier oder mehr Abtheilungen getheilt ist; diese Abtheilungen münden an der Peripherie *tttt* nach Aufsen, communiciren aber gegen den Mittelpunkt zu, unter einander. Wenn jedoch der Apparat mit Wasser angefüllt ist, wie in der Abbildung, so sind in einer gewissen Stellung die beiden Ausgänge einer Abtheilung unter dem Wasserspiegel, und folglich völlig gesperrt. In dieser Stellung, wie eben die Figur wiedergiebt, tritt das zuströmende Gas gerade in die gesperrte Abtheilung, diese wird dadurch leichter, und hebt sich allmälig aus dem Wasser, wobei das ganze System um seine Axe gedreht wird. Es kommt nun ein Augenblick (der in der Abbildung festgehalten ist), wo die Kante des gesperrten Apparates bei *s* über Wasser tritt, und dem aufgenommenen Gas gestattet, in den Zwischenraum zwischen *d* und *b* zu entweichen. In demselben Augenblicke aber findet die Sperrung der nächstfolgenden Abtheilung durch das Wasser Statt, welche damit gleichzeitig in das Bereich des eintretenden Gasstromes gerückt wird, sich füllt, aufsteigt und entleert, wie die vorige. Das Spiel wiederholt sich, so lange Gas durch den Apparat strömt, und hat eine regelmäfsige Umdrehung des Gefäfses *d* um seine Axe zur Folge. Dabei ist es dem Gase stets unmöglich, irgendwie auf Nebenwegen zu entweichen.

Fig. 51.



Wenn die Abtheilungen des drehbaren Gefäfses *d* geaicht sind, wenn man also die Quantität Gas kennt, welche jede im höchsten Stand ihrer Absperrung zu fassen vermag, so wird natürlicher Weise durch die Anzahl der Umdrehungen die Quantität des durchpassirten und folglich auch erzeugten Gases angegeben. Gesetzt, eine Schaufel fasst 25 C.-F., so werden bei jeder Umdrehung $4 \times 25 = 100$ C.-F. durchpassirt seyn. Es bedarf also nur einer Nebenvorrichtung, um die Anzahl der Umdrehungen jenes Gefäfses zählen zu können, und man weifs genau die

Quantität des in demselben erzeugten Gases. Zu dem Ende ist die Umdrehung des Rades an der Vorderwand des beschriebenen Kastens, also von aufsen, in doppelter Weise sichtbar gemacht. In der Mitte dieser Wand ist auf der Verlängerung des Rades der Axe eine Metallscheibe aufgezogen, welche sich in gleichem Schritte mit dem Rade umdreht. Zu gleicher Zeit wird aber die Bewegung des Rades durch ein System von Zahnrädern auf die Zeiger von vier kleinen emaillirten Zifferblättern übertragen, welche in einem Bogen unter der erwähnten Metallscheibe neben einander geordnet sind. Die Zahnräder sind in der Weise geschnitten, dass den vier Zeigern der kleinen Zifferblätter eine ungleiche Geschwindigkeit ertheilt wird, und zwar so, dass der erste Zeiger die Tausende, der zweite die Hunderte, der dritte die Zehner, der vierte die Einer der Zahl der durchpassirten Cubik-Fufse an der Eintheilung seines Zifferblattes angiebt. Diese vier Zifferblätter dienen mithin ausschliefslich dazu, diesen Betrag jeden Augenblick ablesen zu können; sie haben jedoch nichts mit der nunmehr zu beschreibenden Controle zu thun, für welche die bereits erwähnte Metallscheibe bestimmt ist.

Die Idee, welche dieser selbstregulirenden Controle zum Grunde liegt, ist folgende.

Um den Verlauf des Betriebes mit Sicherheit beurtheilen zu können, muss man die Arbeitszeit mit der darin producirten Gasmenge vergleichen können, welche zu ihrer Gewinnung nöthig war. Nur dann ist der Betrieb ein geordneter zu nennen, wenn die Gasproduction für jeden beliebigen Zeitabschnitt bekannt ist und darnach also die jedesmalige Leistung durch Vergleichung beurtheilt werden kann. Wenn diese Vergleichung endlich sicher und von den möglichen Irrthümern menschlicher Beobachtung unabhängig seyn soll, so müssen die beiden Factoren, Zeit und Quantität, selbstthätig von der Controlvorrichtung aufgezeichnet werden.

In der Ausführung liefert die bereits beschriebene Metallplatte, auf welche stets eine, an der Peripherie in gleiche Theile getheilte Papierscheibe von gleichem Durchmesser aufgezogen ist, deren man einen Vorrath besitzt, — den zweiten Factor, nämlich die Menge des Gases; den ersten Factor, nämlich die Zeit, giebt das Zifferblatt einer unmittelbar darüber angebrachten gewöhnlichen, aber richtig gehenden Uhr. Der Minutenzeiger derselben ist etwas abweichend geformt, und geht an seinem breiteren Ende in eine kleine Scheibe aus, mit welcher dieser Zeiger auf seine Axe aufgezogen ist. An irgend einem Punkte der Peripherie dieser Scheibe ist das Ende eines Metallstäbchens angebracht, welches abwärts bis auf die Papierscheibe reicht, und somit die Verbindung beider vermittelt. Dieses Stäbchen ist um seinen Befestigungspunkt drehbar und trägt an seinem entgegengesetzten Ende eine Hülse und zwar in einer solchen Lage, dass ein eingespannter Bleistift senkrecht auf der Fläche der Papierscheibe steht, und da das Stäbchen federt, leicht an dieselbe angedrückt wird.

Da nun der Minutenzeiger per Stunde eine Umdrehung macht, so würde auch der Bleistift auf der Papierscheibe (wenn diese stillstehend gedacht wird) in derselben Zeit den Weg seines Befestigungspunktes verzeichnen, d. h. einen kleinen Kreis beschreiben. Allein die Papierscheibe dreht sich in gleichem Schritte mit dem Mefsrade im Innern um ihre Axe. Dadurch beschreibt denn nun die Spitze des Bleistiftes auf dem in gleiche Theile getheilten Rande der Papierscheibe eine

Curve, welche abwechselnd aus convexen und concaven Bogen von gleicher Krümmung besteht, und die Theilstriche durchschneidet. Die Curve erscheint, obgleich zahnig, wie von einer zitternden Hand gezeichnet (weil der Gang des Zeigers stofsweise fortrückend, nicht gleichmäfsig ist) — doch in ihrem allgemeinen Verlaufe vollkommen regelmäfsig, so lange der Betrieb, d. h. die Gasproduction regelmäfsig bleibt. Die übereinstimmende Vertheilung der Bogenstücke (welche die Zeit bedeuten) auf einem gleichen Umfange von Theilstrichen (welche die Quantität bedeuten) ist alsdann die graphische Darstellung des geregelten Verhältnisses zwischen Arbeitszeit und Leistung. Wenn im Gegentheil einige Retorten z. B. ausgewechselt werden, oder einige Arbeiter in der Nacht schlafen statt arbeiten, so wird weniger Gas erzeugt, die Bewegung der Papierscheibe langsamer und der betreffende Bogen viel gekrümmter erscheinen. Man sieht also des Morgens sogleich, dass, und zu welcher Zeit eine Versäumniss stattgefunden. Alle 12 Stunden wird eine neue Papierscheibe aufgezogen; die abgenommenen aber, welche in den Strichen der Theilung die Gasmenge, und in dem darauf gezeichneten Bogen des Bleistiftes die zugehörige Zeit enthalten, werden in chronologischer Ordnung aufbewahrt, um sie in gewissen Perioden mit den Betriebsregistern vergleichen zu können.

Aufsammlung und Vertheilung des Gases.

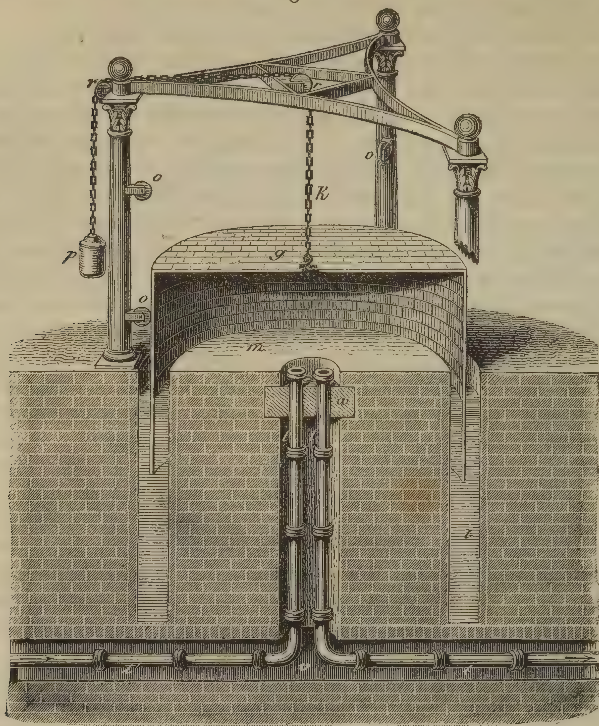
Aufsammlung des Gases.

Die Gaserzeugung geht mit dem Verbrauch natürlich nicht Hand in Hand; das Gas wird in der Regel nicht nur zu verschiedenen Stunden, sondern auch in ganz anderer Menge verbraucht, als es die Retorten in derselben Zeit liefern; auch würde der Druck, unter welchem es entströmt, für eine gute und stete Gasflamme bei weitem zu hoch und zu ungleich seyn. Es ist also zwischen der Production und Consumtion schlechterdings eine Ausgleichung in diesen drei Rücksichten nöthig, um die Anforderungen zu befriedigen. Dazu dienen in den Gaswerken die grofsen, sehr fälschlich mit dem Namen Gasometer bezeichneten Gefäfse. Die Gasometer haben die doppelte Bestimmung als Vorrathsbehälter und zugleich als Maschine zu dienen, welche das Gas unter geeignetem Drucke nach dem Orte der Consumtion befördert.

Wie sich von selbst versteht, so bleiben die nachstehend beschriebenen Methoden der Sammlung, Aufspeicherung und Vertheilung gleich, ob man das Gas aus Kohlen, Oel oder sonstwie dargestellt haben mag, und die Gasbehälter sind von seiner Qualität, bis auf die Dimensionen unabhängig. Je geringer nämlich die Leuchtkraft eines Gases ist, um so mehr wird unter gleichen Umständen consumirt und um so geräumiger müssen die Sammel-Apparate seyn. Auf welche Art man auch das Gas gereinigt und abgekühlt haben mag, stets muss, wenn es zur Vertheilung geeignet seyn und Obstruction der Röhren vermieden werden soll, alles bei gewöhnlicher Temperatur Verdichtbare, so vollkommen als möglich abgeschieden seyn. Wie wichtig diese natürliche Anforderung und wie schwer ihr zu genügen ist, beweist der Absatz von Naphthalin aus dem Steinkohlengas. Dieser krystallinische Körper setzt sich nämlich, aller Condensation ungeachtet, oft pfundweise in den Röhren, glücklicherweise aber meist schon in den ersten Biegungen und Knieen ab, welche noch innerhalb der Gasanstalt liegen.

Die nähere Einrichtung der Gasbehälter, wie wir die Gasometer passender nennen wollen, erhellt aus der Fig. 52. Der eigentliche Gas-

Fig. 52.



behälter ist eine cylinderförmige Trommel aus viereckigen starken Eisenplatten in ähnlicher Weise zusammengenietet, wie die Dampfkessel. Diese Trommel ist vermittelst der Kette *K* und des Gegengewichts *p* über die Rollen *r* an einem eisernen Gerüste aufgehängt und taucht mit dem offenen Ende in ein mit Wasser angefülltes Bassin. Um die Nietstellen gasdicht zu machen, überzieht man die vorher heifs gemachte Trommel in- und auswendig mit mehreren Theeranstrichen. Auf diese Art kann kein Gas nach oben oder durch die Seiten entweichen. Nach unten wird es daran durch die Wasserabsperrung verhindert. Das Innere des Gasometers communicirt nach aufsen hin überhaupt nur durch die Zuflussröhre *t* und durch die Abflussröhre *t'*, welche beide mit gutschliefsenden Hähnen versehen sind. Ist der Hahn von *t'*, also der Abfluss des Gases geschlossen, und der Hahn von *t*, also das Zuflussrohr, geöffnet, so wird sich das Gas zwischen dem Boden des Gasbehälters und des Wasserspiegels ausammeln, und der Gasbehälter wird langsam aufsteigen.

Während dieses Vorganges, also während des Füllens, ist der Gasbehälter nach den Brennern zu vollkommen abgesperrt. Das Umgekehrte — nämlich die Absperrung gegen die Retorten und vollkommene Communication mit den Brennern — findet bei dem Entleeren Statt. Wenn der Gasbehälter vollständig gefüllt ist, d. h. wenn er die höchste Stellung erreicht hat, so werden beide Hähne geschlossen, und das Ganze ist dann

ein völlig isolirter Vorrathsbehälter, aus welchem nunmehr zu jeder beliebigen Zeit, sobald es die Consumtion verlangt, durch blofses Oeffnen des Hahnes von t', eine Maschine zum Vertheilen des Gases wird.

Wie man sieht, sind die Wasserbehälter, worin die Trommel spielt, ein durchaus unentbehrlicher Theil. Sie sind theils gemauerte Behälter, welche mit Cement verputzt, unter der Hüttensohle angelegt werden, theils aber auch aus einzelnen gusseisernen Stücken (gleichsam Dauben) mit Flantschen und Schrauben zusammengefügte, riesenhafte Bottiche. Bei den grofsen Dimensionen, welche diese Gas- und folglich auch die zugehörigen Wasserbehälter in der Regel haben, ist die grofse Wassermasse, welche die letzteren fassen, häufig eine Quelle von bedeutenden Uebelständen, welche man begreifen wird, wenn man bedenkt, dass diese Wassermasse sich auf 80000 Ohm und mehr belaufen kann. Aus diesem Grunde gewährt die Einrichtung ringförmiger Wasserbehälter, wie *i*, *i* in der Fig. 52, namhafte Vortheile.

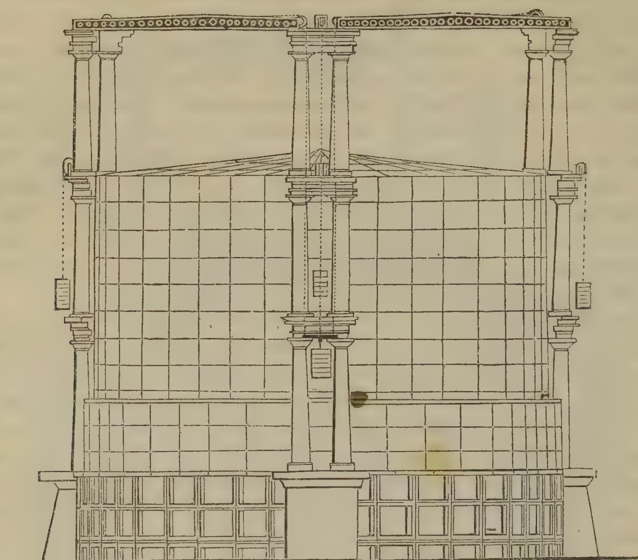
Was die Gestaltverhältnisse der Gasbehälter betrifft, so werden diejenigen den Vorzug verdienen, welche am meisten Gas bei dem geringsten Material- (Blech-) aufwand bergen. Dies ist bei einem Cylinder der Fall (denn eine andere Form ist nicht anwendbar), dessen Halbmesser und Höhe einander gleich sind, doch giebt man einen Fufs an Höhe zu, damit der Rand stets untergetaucht bleibt. Der Inhalt und mithin der Durchmesser, oder die Höhe der Gasbehälter hängt von dem Gasbedarfe ab; soll die Trommel in ihrem höchsten Stande q Cubik-Fufs Gas halten, so folgt aus $3{,}14\, r^2 h = q$ zuerst $3{,}14\, r^3 = q$ (weil $r = h$) und hieraus $r = \sqrt[3]{\frac{q}{3{,}14}}$. —

Aus dem beschriebenen Gang der Gasbehälter und überhaupt aus der Natur ihrer Einrichtung geht hervor, dass ein solcher nie zu gleicher Zeit zum Füllen und zum Vertheilen dienen kann; deshalb sind bei allen Gaswerken, welche auch nur einigermaafsen Umfang besitzen, d. h. bei allen denjenigen, welche ununterbrochen destilliren, jedenfalls mehrere Gasbehälter, und zwar um so mehr nothwendig, als die Gasconsumtion gröfser ist. Für die Gasanstalten gröfserer Städte, welche der meisten und die gröfsten Gasbehälter bedürfen, erwächst daraus eine sehr bedeutende Vermehrung des Betriebscapitals, weil grade hier, wo sie am meisten Bodenfläche einnehmen, der Grund und Boden am theuersten ist.

Man hat die Aufgabe, dieselbe Gasmenge auf einer kleineren Bodenfläche unterzubringen, nach dem Vorgange von Tait, sehr glücklich mittelst der sogenannten teleskopischen Gasbehälter, Fig. 53 (folg. Seite), gelöst. Wie man sieht, ist die zum Grunde liegende Idee einfach eine Ineinanderschachtelung von zwei Trommeln in der Weise, dass beiden (welche also doppelt so viel Gas fassen, wie jede einzeln) ein und derselbe Wasserbehälter gemeinschaftlich ist. Es ist mithin für gleiche Gasmenge nur noch halb so viel Bodenfläche in Anspruch genommen. Die Art, wie die beiden Trommeln spielen und sich in einander bewegen, ohne dass der gasdichte Schluss nur einen Augenblick unterbrochen wird, bedarf einiger Erläuterung. Der untere Rand der inneren Trommel ist nämlich nach auswärts aufgebogen, und bildet eine mehrere Zoll hohe, ringförmige Rinne; in ähnlicher Weise ist der obere Rand der äufseren Trom-

mel, aber umgekehrt, also einwärts niedergebogen. Mit dem Beginnen des Füllens befinden sich beide Trommeln auf gleicher Höhe, nämlich

Fig. 53.



vollständig in den Wasserbehälter versenkt. Nach dem Oeffnen des entsprechenden Hahnes wird das eintretende Gas ausschliefslich auf die innere Trommel, also gerade so wirken, wie auf den einfachen Gasbehälter, und diese Trommel zum Steigen bringen. In dem Augenblicke, wo diese ihren höchsten Stand erreicht, greift ihr auswärts gebogener, unterer Rand in den einwärts gebogenen der äufseren Trommel, welche dadurch mit in die aufsteigende Bewegung gezogen wird. Weil dieses Eingreifen noch unter Wasser stattfindet, so bleibt die Rinne, welche der aufwärts gebogene Rand der inneren Trommel bildet, mit Wasser gefüllt, in welches der niedergebogene Rand der äufseren Trommel eintaucht, so dass ein hydraulischer Schluss entsteht, durch welchen beide Theile während der ganzen Dauer ihrer Bewegung gasdicht verbunden bleiben. Beim Entleeren senken sich zuerst beide als Ganzes, ohne ihre gegenseitige Stellung zu ändern, bis die untere Trommel wieder vollständig in den Wasserbehälter eingetaucht, und somit der Rand der oberen Trommel durch den Wasserspiegel desselben gesperrt ist, worauf sich diese ebenfalls niedersenkt, — ganz wie ein einfacher Gasbehälter.

Die Abbildung 53 zeigt zugleich eine für gröfsere Gasbehälter übliche Aufstellung, welcher bei grofsen Dimensionen in der Ausführung viel bequemer, obgleich nicht wesentlich abweichend ist. Anstatt nämlich den Gasbehälter in der Mitte aufzuhängen, sind die Gegengewichte vielmehr an der Peripherie befestigt, und die senkrechte Bewegung wird durch Reibungsrollen an den Säulen gesichert. Zuweilen findet man auch Gasbehälter, bei welchen die Aufhängung, Aufstellung und Senkrechtführung eine centrale ist. In diesem Falle ist in der Axe des Ganzen, und zwar auf den Boden des Wasserbehälters eine hohle Säule be-

festigt, in welcher die Gegengewichte spielen, während die innere Wand des ringförmigen Gasbehälters an dieser Säule auf- und abgleitet.

In einem Gaswerke zu Glasgow befinden sich drei teleskopische Gasbehälter, jeder von 84′ Durchmesser und 240000 C.-Fufs Inhalt. In dem Gaswerke *Peter-street-station* in London sind deren 14, jeder von 100′ Durchmesser, aber wegen der geringeren Höhe von nur 232000 Cubikfufs Inhalt; diese 14 ebenfalls teleskopischen Gasbehälter fassen daher zusammengenommen die ungeheure Quantität von 3′248000 Cubikfufs oder beiläufig 1000 Centner Gas. Diese aus dem praktischen Leben entnommenen Beispiele werden hinreichen, von Gröfse und Umfang der in Rede stehenden Vorrichtungen einen Begriff zu geben.

Die statischen Verhältnisse bei der Bewegung der Gasbehälter sind leicht zu übersehen. Bei dem Füllen wirkt nämlich der Druck des verdrängten Wassers gegen das Gewicht der Trommel an sich und des eingeschlossenen Gases zusammengenommen. Da jener Druck bei weitem das Uebergewicht hat, so muss die Trommel steigen. Gesetzt die Trommel habe 40′ Durchmesser (und mithin 21′ Höhe), so beträgt das Gewicht des Bleches und Gases zusammengenommen, im höchsten Stande (20′) ungefähr 123 Centner; das Volum der gefüllten Trommel würde aber 7,800 Centner Wasser verdrängen. Nicht so einfach gestalten sich die Verhältnisse bei dem Entleeren des Gasbehälters, wo es sich nicht blofs darum handelt, das Gas überhaupt nach dem Orte der Consumtion hinzuleiten, sondern wo es eben so sehr darauf ankommt, dass dieses unter einem ganz bestimmten Druck von 1 bis 2 Zoll Wasser geschieht, welcher weder überstiegen noch verkürzt werden darf. Denn eine richtig regulirte, klare und besonders stet brennende Flamme kann nur dann erzielt werden, wenn das Gas dem Brenner unter dem angegebenen Drucke zuströmt. Dieser sehr gebieterischen Anforderung kann aber leicht genügt werden, wenn man die Trommel mit so viel Gewicht beschwert, dass das Sperrwasser aufserhalb 1 bis 2 Zoll höher steht, als innerhalb. Dies hätte nun keine Schwierigkeit, aber wie genau man auch zu Anfang die Verhältnisse reguliren mag, so verändern sich doch die Umstände mit jedem Zoll, den die Trommel tiefer eintaucht, in der Art, dass die Wucht, mit welcher sie das Gas vor sich hertreibt, unaufhörlich abnimmt, und zwar um so viel abnimmt, als die Masse der bereits ins Wasser eingesenkten Wand durch das Eintauchen an Gewicht verliert. Bei einer Trommel von 40′ Durchmesser machen 10′ hoch Wand nahe 30 Cubik-Fufs Eisen aus, wodurch also auch 30 Cubik-Fufs Wasser verdrängt, und folglich die Trommel beinahe 1000 Pfund Gewicht verliert.

Man hat es versucht, diese Abnahme des Gewichtes durch die Kette zu compensiren, welche das Gegengewicht mit der Trommel verbindet. Je tiefer nämlich die Trommel sinkt, um so mehr wickelt sich von der Kette ab, und wird von der Seite des Gegengewichtes auf die Seite der Trommel übertragen. Ist daher das Gewicht der Kette so abgeglichen, dass das jedesmal abgewickelte Stück gerade halb so viel wiegt, als das in derselben Zeit verdrängte Sperrwasser, so findet allerdings Ausgleichung Statt. Diese Ausgleichung ist indessen sehr difficil und von dem Verhältnisse abhängig, in welchem das spec. Gewicht des Gases zu dem der Luft steht. Die Quantität Kohlengas z. B., welche ein gefüllter Gasbehälter von 40′ fasst, wiegt 662 Pfund, ein gleiches Volumen Luft dagegen 1020 Pfund. Nun ist aber das eigenthümliche Gewicht der Luft sehr

veränderlich, und aus diesem und vielen anderen Gründen die beschriebene Compensation unsicher, und könnte überhaupt nur sicher sein, wenn die Anzahl der im Brennen begriffenen Flammen, — deren Brenneröffnungen zusammengenommen die dem Gas gebotene Ausflussmündung ausmachen — für eine bestimmte Periode, z. B. für die Dauer eines Abends unveränderlich wäre. Sie wechselt aber aus natürlichen Gründen jeden Augenblick. Man hat es daher vorgezogen, die Regulirung des Druckes von dem Gasbehälter zu trennen (den man mit einem passenden Gewichte niedergehen lässt), und mittelst besonderer Apparate vorzunehmen.

Wir geben im Folgenden eine Beschreibung dieser Einrichtung, wie sie in England üblich ist, wo sie den Druck zugleich selbstthätig controlirt und registrirt. Die fragliche Vorrichtung, *indicator* genannt, ist am Anfang jeder Hauptleitung (*main-pipe*) angebracht, deren so viele sind, als Stadtdistrikte von der Gasanstalt versorgt werden. Die Anfänge dieser Hauptarme — in dem Gaswerk Peters-street-station z. B. sind deren acht — befinden sich sämmtlich in einem besonderen Saale, der eigens für den erwähnten Zweck bestimmt ist. Alle 8 Röhrenarme, also auch alle 8 Indicators sind, wegen besserer Uebersicht, an einer Wand entlang angeordnet. Da, wo das Gas in die Hauptröhre gerade eintritt, befindet sich ein Federventil, welches als Hahn wirkt und mittelst eines Schlüssels nach dem Belieben des Aufsehers gestellt werden kann. Durch dieses Ventil muss das Gas passiren, ehe es durch den kurzen senkrechten Arm nach dem Indicator und durch die fortlaufende Strafsenleitung nach der Stadt gelangt. Folglich muss der Druck im Indicator stets derselbe seyn, als in der Strafsenleitung. In dem Kopfe des Rohres ist eine gasbehälterartige Vorrichtung angebracht, deren Trommel auf der Verlängerung ihrer Axe mit einen senkrechten Stab als Index versehen ist; aus dem Stande dieses Stabes, der mit dem wachsenden Drucke steigt, mit abnehmendem Drucke fällt, erkennt man also die jedesmalige Höhe desselben.

Es ist nun leicht einzusehen, dass der Druck, wenn auch in der Gasanstalt die Umstände gleich bleiben, doch unaufhörlich von den Consumenten aufserhalb verändert wird. Denn in dem Maafse, als mit dem vorrückenden Abend mehr und mehr Brenner gelöscht werden, muss auch der Druck steigen. Gesetzt, die Hälfte der Brenner sey in einer späten Abendstunde bereits gelöscht, so hat nun das Gas nur halb so viel Ausflussöffnungen, und wird folglich unter doppeltem Druck, also auch vermehrter Schnelligkeit aus den noch offenen Brennern strömen, was unmöglich geschehen kann, ohne den Nutzeffect und die Stetigkeit der Flamme zu beeinträchtigen. Es ist also eine gegebene Nothwendigkeit, jeder besonderen Abendstunde auch einen besonderen Druck anzupassen, den man denn auch für jede Anstalt aus der Erfahrung kennt und ermittelt hat.

Bei dem Indicator wird nun die Zeit mit der jedesmaligen Druckhöhe in Wechselwirkung gesetzt und das Resultat aus beiden Factoren von dem Apparat selber graphisch zu Papier gebracht. Nach Maafsgabe dieser Aufzeichnungen bewacht und leitet ein Aufseher den Gang des Indicators (d. i. den Druck des Gases) welcher mithin nur selbstregistrirend, nicht aber selbstregulirend ist. Man bestimmt nämlich nach der Erfahrung und dem gegebenen Zwecke im Voraus den Weg, den der

selbstthätige Index des Apparates beschreiben soll, und es ist dann nur die Aufgabe des Aufsehers, den Stift, wenn er von der vorgezeichneten Bahn abweicht, durch entsprechende Aenderung des Druckes wieder darauf zurückzuführen.

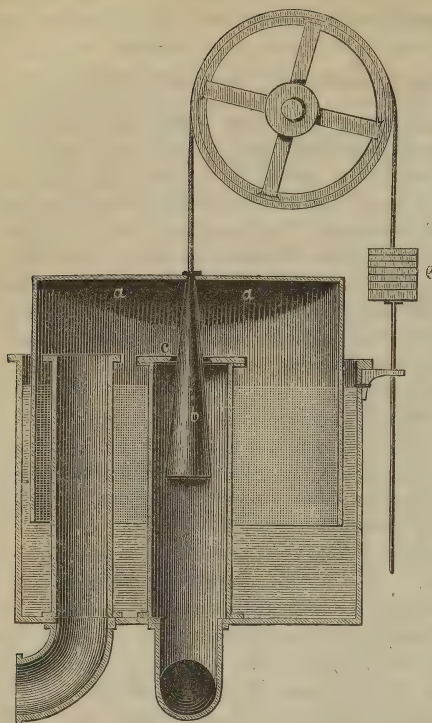
Dieser Zweck wird folgendermaafsen in der Ausführung erreicht:

Ein rechteckiges Blatt Papier — man hat deren für jeden Datum vorräthig gedruckt — ist durch parallele, horizontale und vertikale Linien als Abscissen und Ordinaten in gleiche Vierecke getheilt; die Abstände der horizontalen Linien bedeuten die Druckhöhe einer Wassersäule in Zollen, die der vertikalen bedeuten die Stunden. Beide Reihen von Linien sind demgemäfs beziffert. Jedes Viereck entspricht demnach einem bestimmten Druck, der am linken Rande — und einer bestimmten Stunde, die am oberen Rande angeschrieben ist. Wenn man also für irgend einen Tag im Jahre die Druckhöhen, wie sie erfahrungsmäfsig zu den Stunden passen, in den betreffenden Vierecken markirt, und die Marken durch eine Linie verbindet, so wird diese Linie eine graphische Vorschrift seyn für den Verlauf, den die Druckänderungen an jenem Tage nehmen müssen. Darnach hat sich der Aufseher zu richten, und um ihm dies mit Sicherheit möglich zu machen, wird diese Vorschrift auf dem Papierblatt mit wirklicher Bewegung des Druckes so zu sagen confrontirt. Jener Stab oder Druckindex an der Trommel trägt nämlich eine Hülse mit Bleistift; das Papierblatt aber ist um einen vertikalen Cylinder so aufgezogen, dass die Stundenlinien mit seiner Axe parallel laufen; der Cylinder selber wird von einem Uhrwerk langsam und mit einer solchen Geschwindigkeit umgedreht, dass in jeder Stunde gerade eine Stundencolumne vorbeirückt. Die drehende Bewegung des Cylinders deutet also die Zeit, die auf- und abgehende des Index mit dem Bleistift, die entsprechende Druckhöhe, zusammenwirkend in einer gebrochenen Bleilinie an, welche eigentlich mit der im Voraus aufgetragenen congruent seyn müsste, aber in der Wirklichkeit in sehr kleinen Auszackungen rechts und links darüber hinauszittert. Der Aufseher vergleicht also unaufhörlich den Zug der acht Bleistifte mit der Vorschrift, und stellt die einzelnen Ventile nach deren Angabe.

Die Blätter von jedem Tage fürs ganze Jahr zusammengelegt, bilden ein Tagebuch über den Gasdruck.

Wie man sieht, erheischen die beschriebenen Indicatoren, welche, wie gesagt, keine selbstregulirende Einrichtungen sind, vielmehr die Mitwirkung und unausgesetzte Aufmerksamkeit eines geübten Aufsehers. Es ist daher vollkommen begreiflich, dass man sich alle Mühe gegeben hat, Regulatoren zu construiren, welche die Functionen des mitwirkenden Aufsehers selbst übernehmen. Solche Regulatoren heifsen in England *Governors*. Wir beschränken uns, aus der Anzahl derartiger Erfindungen, womit die Patentlisten der letzten Jahre angefüllt sind, — die sich jedoch in der Praxis nur sehr spärlich wieder finden — nur die Beschreibung des Governors von Samuel Clegg hervorzuheben, welcher sich durch sinnreiche Einfachheit auszeichnet.

Fig. 54.



An der Stelle, wo dieser Governor Fig. 54 angebracht ist, ist die Gasleitung unterbrochen, und die beiden Enden derselben münden innerhalb der Blechhaube *a*, welche mit Wasser abgesperrt und mittelst Gegengewicht *e* so aufgehängt ist, dass sie frei spielt, ganz wie die Trommeln der Gasbehälter im Grofsen. Wenn nun der Druck des Gases abnimmt, so sinkt natürlich die Blechhaube, und mit ihr der Dorn oder Kegel *b*; dadurch wird die Oeffnung *c* freier und der Gaszufluss vermehrt. Bei steigendem Drucke findet die Ausgleichung im umgekehrten Sinne Statt, Haube und Dorn steigen, das Lumen der Oeffnung *c* wird enger und der Gaszufluss im entsprechenden Grade gemindert.

Vertheilung und Fortleitung des Gases.

Das in den Gasbehältern vorräthige Gas wird den Consumenten nach dem gegenwärtigen Stande der Praxis auf zweierlei Weise zugeführt: entweder durch Röhrenleitungen, oder in Schläuchen durch Transport auf der Axe.

Die Röhren-Leitungen sind bei Weitem der häufigere Fall, und bestehen in den Hauptästen, welche mit Stadtquartieren und ganzen Strafsen correspondiren, aus gusseisernen, bei den Nebenzweigen jedoch für die einzelnen Häuser, aus gezogenen Bleiröhren. Kupferne Röhren welche man ebenfalls versucht hat, sind nicht nur sehr kostspielig, sondern können auch gefährlich werden, weil sich in denselben aus dem Metalle und den Bestandtheilen des Gases, ein eigenthümlicher, pulverförmiger Absatz bildet, der sich an der Luft entzündet. Bei den Röhrenleitungen für das Gas kommen hauptsächlich drei Punkte: nämlich die Weite der Leitung, die Art, wie die einzelnen Stücke verbunden werden, und die nothwendigen Absperrungen, in Betracht.

Bei dem Durchleiten des Gases durch Röhren findet natürlich eine Verminderung des Gasstromes durch die Reibung Statt, und da die Länge der Leitung immer gegeben ist, so hängt die Reibung zunächst von der Weite der Röhre ab. Es hat nun viel Missliches, bei zu engen Röhren die verminderte Geschwindigkeit des Gasstromes durch vermehrten Druck

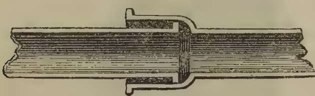
im Gasbehälter zu überwinden. Es ist deswegen rathsam, die Leitung so zu erweitern, dass der Einfluss der Reibung mehr in den Hintergrund tritt. Bei der ungeheuren Längenausdehnung, welche in gröſseren Städten, wie in London und Paris, hunderte von Meilen beträgt, hat nun selbst eine geringe Erweiterung der Röhren sogleich einen ungeheuren Mehrverbrauch an Material zur Folge, und es muss der Gasanstalt deswegen sehr viel daran gelegen seyn, zwischen einer zu geringen und einer überflüssigen Weite der Röhren die richtige Mitte zu halten. Dazu können folgende theoretische Grundsätze als allgemeine Anhaltspunkte dienen.

Unter der natürlichen Voraussetzung eines gleichbleibenden Druckes (welcher in der Wirklichkeit jedoch in gewissen Grenzen schwankend ist) steht der Widerstand, welchen der Gasstrom durch die Reibung erfährt, im umgekehrten Verhältnisse mit der Weite und im graden Verhältnisse mit der Wurzel aus der Röhrenlänge (l), so dass die Menge (q) des am Ende ausströmenden Gases mit der Wurzel l ab- und mit dem Quadrate des Durchmessers (d) zunimmt. Man hat also im Allgemeinen $q = \frac{d^2}{\sqrt{l}}$. Nach den darüber gemachten Erfahrungen, lässt eine Röhre bei einer Länge von 79 Meter, in der Stunde gerade $6\frac{1}{4}$ Cubikmeter Gas durch, wenn ihr Duchmesser 0,025 Meter beträgt. Aus der Gleichung $q : \frac{d^2}{\sqrt{l}} = 6,25 : \frac{0,025^2}{\sqrt{79}}$ ergiebt sich aber

$d = \sqrt{\frac{q\sqrt{l}}{88896}}$ in Meter. (*Prechtl.*) Es versteht sich von selbst, dass in der Ausübung nach den Umständen ab- und zugegeben werden muss. In gröſseren Gasanstalten sind die Röhrenleitungen an ihrem Ursprunge meistens 1 Fuſs weit und nehmen im Verhältniss ihrer Verzweigung bis zu $\frac{1}{2}$ Fuſs etwa ab, während die Weite der Bleiröhren von 1 bis $\frac{1}{4}$ Zoll wechselt.

Die Verbindung der einzelnen Röhren, welche beiläufig 9—10 Fuſs lang sind, in einer solchen Leitung ist in Fig. 55 veranschaulicht. Der Zwischenraum, welcher das Ende jeder vorhergehenden mit dem erweiterten Kopfe der folgenden Röhre bildet, wird entweder mit in Fett getränktem Werg ausgekeilt, oder was gewöhnlicher ist, mit Blei vergossen. Bei der groſsen Ausdehnung der Leitung hat das Herstellen eines gasdichten Verschlusses unüberwindliche Schwierigkeiten, theils in Folge von undichtem Guss, theils in Folge undichter Verbindung der Röhren. Gegen den ersteren Fehler kann man sich leicht, durch Probiren der Röhren vor dem Legen schützen, nicht so gegen den zweiten Mangel, und es ist die Ausbesserung der Leitung, welche unaufhörlich vorkommt, für die Gasanstalten eine um so gröſsere Quelle von Unannehmlichkeiten und Kosten, als man über den Ort der schadhaften Stelle (in sofern die Leitung unter der Erde liegt) häufig ungewiss ist.

Fig. 55.



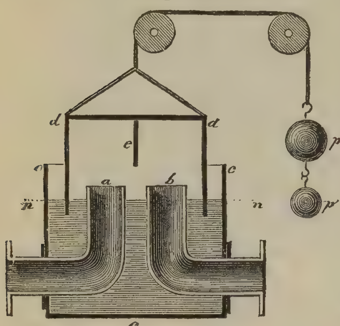
Die Bleiröhren, welche viel zugänglicher sind, werden durch einfaches Löthen verbunden und dicht erhalten.

Undichte Stellen der Leitung sind nicht bloſs mit Verlust, und

wegen des starken Geruches mit Unannehmlichkeit, sondern auch mit Gefahr verknüpft, weil Leuchtgas und Luft in einem gewissen Verhältnisse ein explosives Gemenge bilden. Gasexplosionen sind jedoch im Vergleich mit der ungeheuren Ausdehnung und Verbreitung der Gasbeleuchtung verhältnissmäfsig eine seltene Erscheinung, weil in offenen Räumen und Zimmern wegen des Uebermaafses von Luft das explodirende Mischungsverhältniss nicht leicht zu Stande kommt. In den Höhlungen der Mauern und Decken, so wie in den Vertiefungen derselben, in welchen die Gasleitung herläuft, sind diese Bedingungen eher vorhanden, und kommen solche Explosionen nicht selten vor.

Um das Gas von einer Haupt- oder Nebenverzweigung absperren zu können, was gewisser Wechselfälle halber, so unter andern bei Feuersbrünsten unumgänglich nothwendig ist, sind an leicht zugänglichen Stellen derselben geeignete Vorkehrungen nöthig. Diese sind entweder grofse Hähne von gewöhnlicher Einrichtung, oder eine Art hydraulischer Ventile, Fig. 56. Die Trommel *d* wird durch die Gewichte *p* u. *p'* balancirt; wenn daher das Gewicht *p'* ausgehängt wird, so senkt sich die Trommel *d* soweit, dass die Scheidewand *e* unter den Wasserspiegel *n* in dem Gefäfse *c* taucht. Alsdann ist die Communication zwischen *a* und *b* unterbrochen.

Fig. 56.



Die Gasanstalten und ihre Abnehmer berechnen sich entweder in Bausch und Bogen nach Anzahl und Beschaffenheit der Flammen, oder sie pflegen sich einander das Gas dem Volum nach zuzumessen. Die Vorrichtungen, womit dieses geschieht, die Gasmesser sind entweder sogenannte trockne oder hydraulische. Zu den letzteren gehört die so häufig benutzte und vielfach verbreitete sog. Gasuhr, Fig. 57 und 58. Sie

Fig. 57.

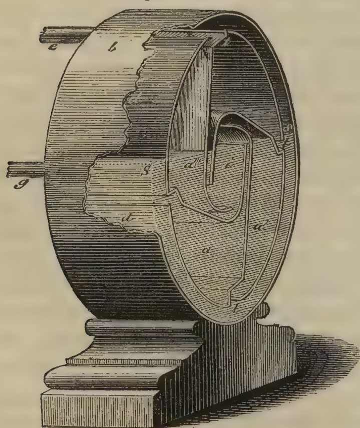
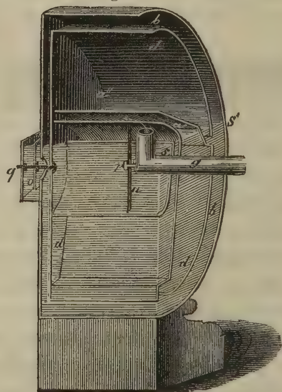


Fig. 58.



ist im Wesentlichen dieselbe Einrichtung, wie sie bereits oben S. 369

bei der Controle des Betriebes beschrieben wurde. In einem Gehäuse *bb* über die Hälfte mit Wasser gefüllt, dreht sich die Trommel *dd*, durch 4 krumme Zwischenwände in eben so viel Kammern $a, a' a''$ und a''' abgetheilt. Der Inhalt jeder einzelnen Kammer ist an der vorderen und hinteren Seite durch die ebenen Böden der Trommel *d*, von oben durch die krumme Scheidewand, und von unten durch den Wasserspiegel geschlossen. Gegen die Mitte hin biegen sich jene Scheidewände zu dem Raume *i* zusammen und bilden dort Spalten zum Uebertritt des Gases aus einer Kammer in die folgende, sowie ähnliche Spalten *tt*, an der Peripherie der Trommel *d*, den Austritt desselben vermitteln. Das Eintrittsrohr *g* des Gases ist an der Rückwand von *b* eingelassen, tritt durch eine (unter Wasser) befindliche Oeffnung in *d* ein und einige Zoll in *i* vor, um sich dort bis über den Wasserspiegel (in die gerade darüber befindliche Kammer, hier *a*) aufzubiegen. An dem Knie von *g* ist der eine Zapfen *r* der Trommel *d* eingelassen, der sich unmittelbar davor in dem Stab *u* dreht. Der letztere (*u*) ist an zwei Punkten in *i* (also an *d* selbst) befestigt. Der Stift *q*, in der Hinterwand von *d*, ist der gegenüberstehende Zapfen; er geht durch eine Oeffnung in *b* — deren Wasserverschluss aus der Abbildung hervorgeht — und trägt das Zahnrad *o*, welches durch Triebe die Bewegung eines Zeigers vor einem Zifferblatt vor *d* dergestalt vermittelt, dass jeder zurückgelegte Theilstrich eine oder zehn etc. Umdrehungen und mithin die Quantität des durchgegangenen Gases in C.-Fufsen angiebt. Es ist klar, dass die Angaben einer solchen Gasuhr bei verschiedenen Temperaturen ungleiche Werthe besitzen; sie müssen deswegen vorzüglich so aufgestellt werden, dass sie möglichst wenig dem Temperaturwechsel ausgesetzt sind.

Unter den trockenen Gasmessern ist der von S. Clegg am bekanntesten und am meisten gebraucht worden. Von dem Principe dieser Einrichtung giebt die Fig. 59 a und b (folg. Seite) einen deutlichen Begriff. Das Gas tritt durch das Rohr *A* ein, circulirt zwischen den doppelten Wänden des Gefäfses *B* und gelangt theilweise, ehe es den Gasmesser verlässt, in den oberen Theil von *C*, um bei *c* in das Innere auszuströmen, während der Rest durch Oeffnung der krummen Wand des Aufsatzes *E* eintritt. Derjenige Theil, welcher die Bewegung hervorbringt, durch welche das Gas gemessen wird, sind die beiden Gefäfse *F*: sie sind kurze, an beiden Enden zugeschmolzene Glasröhren, die man vorher nach Art der Libellen zur Hälfte mit Weingeist gefüllt und luftleer gemacht hat. Die beiden Gefäfse communiciren durch das Rohr *d*, und sind in der Mitte derselben mittelst eines langen Stabes mit dem Gegengewicht *f* in Verbindung gesetzt, und zwar so, dass Gefäfse und Gegengewicht ein um den Mittelpunkt *e* drehbares System bilden. Bei *a* wird eine kleine Gasflamme unterhalten, welche den Gasstrom im Innern von *C* auf eine bestimmte Temperatur erhitzt. Dieser warme Gasstrom trifft bei seinem Austritte *c* dasjenige von den Gefäfsen *f*, welches gerade am tiefsten steht. Es wird sich in demselben alsbald Dampf erzeugen, welcher, auf die Oberfläche des Alkohols drückend, diesen hinüber in das andere Gefäfs pumpt. Diesem wird dadurch sogleich das Uebergewicht ertheilt, wodurch es sinkt, und die Stelle des vorhergehenden einnimmt. So geht das Spiel ununterbrochen fort mit oscillirender Bewegung, so lange als der Gasstrom bei *a*

brennt. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Glasgefäſse *F* oscilliren,

Fig. 59 a.

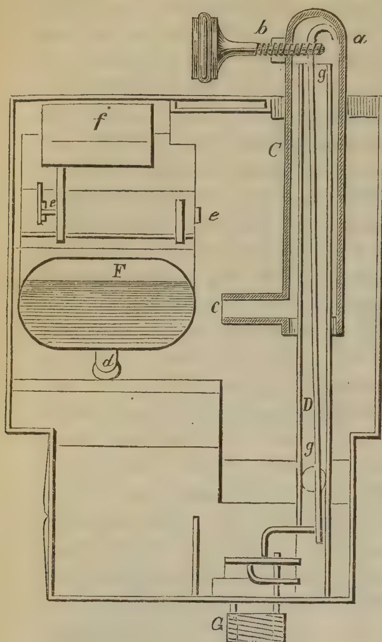
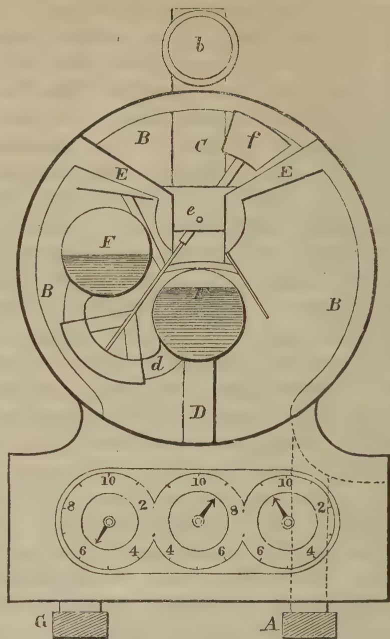


Fig. 59 b.



ist abhängig von der ihnen zugeführten Wärme, und folglich proportional der Quantität Gas, welche ihnen diese Wärme zuführt. Da nun die Menge Gas, welche aus *c* ausströmt, ein bestimmter Bruchtheil der gesammten Gasmenge ist, welche den Gasmesser durchströmt, so werden jene Oscillationen auch dieses Gasquantum anzeigen, was durch eine Zahnräderverbindung mittelst der drei Zeiger geschieht.

Diese, sowie die ähnlichen Gasmesser anderer Constructionen haben in der Regel die Form von Uhren, deren Zifferblatttheilung also C.-Fuſse bedeutet, und werden innerhalb der Bleiröhrenleitung aufgestellt, welche einem Consumenten entspricht. Darum ist es auch ein Haupterforderniss, dass sie möglichst wenig Raum einnehmen. In dieser Beziehung zeichnet sich der Clegg'sche sehr vortheilhaft aus: denn die vorstehende Abbildung ist die halbe natürliche Gröſse eines solchen für 3 Flammen.

Das transportable Leuchtgas.

Die Vertheilung des Gases durch Röhrenleitungen ist durch Anlagecapital und Unterhaltung gleich kostspielig, und dabei mit groſsen Unbequemlichkeiten verknüpft, welche zur Erfindung des transportablen Leuchtgases die Veranlassung gegeben haben. Diese Methode der Vertheilung, bei welcher die Leitung innerhalb der Häuser dieselbe bleibt, und nur die groſse oder Hauptleitung auf der Straſse umgangen wird, ist zuerst von Houzeau-Muiron in Rheims, siehe S. 368, eingeführt worden, und hat sich von da aus nach Amiens, Rouen, Paris etc.

verbreitet. Bei diesem System existirt zwischen dem Orte der Consumtion und den Behältern der Gasanstalt keinerlei Communication. In jedem Hause befindet sich irgendwo im Erdgeschoss, oder im Keller ein kleiner Gasbehälter aus Zinkblech in einem hölzernen mit Wasser gefüllten Bottich; daraus werden die Brenner der verschiedenen Theile und Stockwerke des Hauses gespeist. In diese Behälter wird das Gas aus der Anstalt mittelst Karren transportirt, welche schon von weitem durch das Missverhältniss ihres sehr kleinen Gestells mit dem grofsen Umfange des darauf ruhenden Theiles auffallen. Auf dem Gestell ruht nämlich ein grofser Kasten von leichtem Blech, worin sich ein Schlauch von der nämlichen Form aus gasdichtem, gefirnisstem Zeuge befindet. In dem Mundstücke dieses Schlauches ist ein Ventil eingelassen, welches sich beim Füllen und Entleeren durch das Einschrauben der dazu nöthigen Röhre von selbst, und zwar nach innen öffnet. Inzwischen wird es durch den Druck des Gases selbst geschlossen gehalten. Das hintere und das vordere Ende des Schlauches sind zwei steife Böden, mittelst welcher er leicht zusammengedrückt werden kann. Der zusammengedrückte Schlauch wird zuerst mit dem Gasbehälter der Anstalt mittelst einer vor das Ventil geschraubten Röhre in Verbindung gesetzt, wobei es sich füllt. Alsdann fährt man ihn vor das zu versorgende Haus, verbindet ihn mittelst eines in derselben Weise angebrachten biegsamen Rohres mit dem kleinen Gasbehälter, und treibt das Gas durch Zusammendrücken des Schlauches in diesen hinein. Ein solcher Schlauch fasst 200—1000 C.-F. Gas. Die Methode, das Gas in Schläuchen zu transportiren, kann niemals im bedeutenden Umfange gebraucht werden, und wird noch viel weniger die Röhrenleitung je verdrängen, weil sie für die Strafsenbeleuchtung nicht anwendbar ist. Da, wo man aber die Strafsenbeleuchtung mittelst Gas bewerkstelligt, wird es immer einfacher seyn, die Nebenleitung in den Häusern mit der Hauptleitung in den Strafsen zu verbinden.

Die Gasbrenner.

Um mittelst des Gases einen gegebenen Raum zu erleuchten, hat man nur nöthig, aus einer Oeffnung der bleiernen Leitung das Gas ausströmen zu lassen. Es wird sich sogleich eine Flamme bilden, aber die Beschaffenheit dieser Flamme, ihre Gestalt, ihre Reinheit, die Intensität ihres Lichtes, mithin der ökonomische Vortheil der ganzen Gasbeleuchtung ist durchaus von den Umständen abhängig, unter denen das Gas ausströmt. Schon die gemeine Lebenserfahrung lehrt, welche Extreme eintreten können. Entströmt das Gas der offenen Mündung eines Bleirohres von der üblichen Weite (zwei bis drei Linien), so entsteht eine sehr grofse flackernde, federbuschartige Flamme, welche stark raucht und an die Umgebung Rufs absetzt. Entströmt das Gas im Gegentheil einer sehr feinen Oeffnung, und langsam, so erhält man eine sehr kleine, vollkommen stete, aber bläuliche Flamme, welche nicht die geringste Spur von Rufs zeigt. In beiden Fällen ist die Lichtentwickelung bei weitem unter derjenigen, zu welcher das Gas unter günstigen Umständen fähig ist. Es ist eine ebenso gemeine, und nicht minder feststehende Erfahrung, dass aus ein und derselben Oeffnung Flammen von der allerverschiedensten Beschaffenheit erhalten werden, welche zwischen den beiden Extremen irgend möglich sind, wenn man die Quantität des Gases verändert, welche in einer gegebenen Zeit aus-

strömt. Am meisten wird sich diese Verschiedenheit in der Leuchtkraft der Flamme und in ihrer Stetigkeit kund geben.

Es hat keine Schwierigkeiten, diese Erfahrungen in richtiger Weise zu deuten; denn man sieht leicht, dass die beiden Haupteigenschaften einer brauchbaren Flamme, ihre möglichst hohe Lichtintensität und ihre Stetigkeit theils von der Quantität des Gases, welche in der Zeiteinheit zur Verbrennung kommt, theils von der Geschwindigkeit des verbrennenden Gasstromes, also zusammengenommen von dem Drucke abhängen, unter welchem das Gas ausströmt. Nur unter einer richtig regulirten Ausflussgeschwindigkeit wird die Flamme weder rufsen noch blau brennen, sondern die richtige Mitte einer stetigen, klaren Lichtentwickelung halten. Die erwähnten Erscheinungen bei der Flamme, sowie sie sich der Beobachtung darstellen, lassen sich auf zwei Grundursachen zurückführen, welche durch den Druck vermitttelt werden. So gewiss nämlich die Lichtentwickelung einer Flamme auf der successiven Verbrennung des Wasser- und des Kohlenstoffes beruht, so gewiss kann die höchste Lichtentwickelung nur dann Statt finden, wenn die Gasmenge, welche zur Verbrennung gebracht wird, und die zuströmende Luft, welche in derselben Zeit bei diesem Verbrennungsacte mitwirkt, zu einander genau in dem richtigen Verhältnisse stehen. Ist der Gasstrom zu mächtig, so fehlt es an Luft, und ein Theil des Kohlenstoffes wird unverbrannt als Rufs entweichen; ist der Gasstrom zu schwach, so bekommt die zuströmende Luft das Uebergewicht, die Kohlenstofftheilchen verbrennen zu gleicher Zeit mit dem Wasserstoff, und es entsteht eine Flamme, welche die Farbe des verbrennenden Kohlenoxyds hat. Derselbe Umstand tritt ein, wenn sich der Gasstrom vor seinem Verbrennen mit Luft mischt, weil alsdann sowohl die Wasserstoff- als Kohlenstoff-Atome hinreichend von Sauerstoff umgeben sind, um gleichzeitig zu verbrennen.

Die zweite Grundursache, von welcher zumeist die Stetigkeit der Flamme abhängt, ist die Geschwindigkeit, mit der der Gasstrom aus der ihm gebotenen Mündung austritt. Wenn diese Geschwindigkeit einen gewissen Grad übersteigt, so entsteht eine zu rasche Bewegung derjenigen Luftschicht, in welche sich der Gasstrom ergiefst; die in senkrechter Richtung emporgerissenen Lufttheile werden jeden Moment durch andere ersetzt, welche mit gleicher Geschwindigkeit von der Seite herbeistürzen, und es wird in dem Resultate gerade so seyn, als wenn der Gasstrom von einem zu starken Luftzug getroffen wird: die Regelmäfsigkeit der Strömung geht verloren, die Flamme muss nothwendig entweder verlöschen, oder doch flackernd und zugleich rauchend ausfallen, weil vermöge der zu starken Abkühlung (welche eine andere Folge davon ist) ein Theil des Kohlenstoffs der Verbrennung entgeht. —

Man begreift leicht, dass, wenn das Gas von der Anstalt aus auch noch so gut regulirt wird, und in den letzten Zweigen der Leitung, auch unter einem so gleichbleibenden Druck ankommt, als ihn die Anstalt möglicher Weise geben kann, dieser Druck, aus leicht zu errathenden Gründen so empfindlichen Bedingungen gegenüber, viel zu schwankend ist.

Einmal sind die Brenner, so heifsen die Mündungen, aus welchen man das Gas zur Bildung der Flamme ausströmen lässt, für verschiedene Beleuchtungszwecke verschieden eingerichtet, und erheischen

eine sehr ungleiche Gasmenge. Ferner sind die Brenner, wenn sie sonst auch gleich wären, in sehr verschiedener Entfernung von der Gasanstalt und empfangen mithin das Gas unter sehr verschiedener Reibung. Endlich drittens unterliegt die Anzahl der mit einer Gasanstalt verbundenen und gleichzeitig brennenden Flammen einem unaufhörlichen Wechsel. Gesetzt nun, es seyen zu irgend einem Zeitpunkte 1000 Flammen im Gange, und der allgemeine Druck, unter welchem das Gas zuströmt, gerade der richtige, so wird dieses Verhältniss von dem Augenblicke aufhören, in welchem es dem Consumenten einfällt (was ganz in ihrem Belieben steht und stehen muss), eine Anzahl dieser Flammen zu löschen. Denn es ist einleuchtend, dass das Gas, wenn z. B. 500 Brenner gelöscht sind, aus den übrigen 500 Brennern mit verdoppelter Geschwindigkeit ausströmen wird.

Aus allen diesen Gründen ist es unumgänglich nothwendig, die genannten Ungleichheiten und Unregelmäfsigkeiten durch eine passende Stellung des Hahnes zu corrigiren, welcher unmittelbar vor jedem Brenner schon deswegen angebracht seyn muss, damit man das Gas nach Belieben absperren kann. Die Geschwindigkeit des brennenden Gasstromes ist daher in der Wirklichkeit das unmittelbare Product aus der Gasmenge, welche durch die jedesmalige Stellung des Hahnes zugelassen wird, und der Weite der Brennermündung.

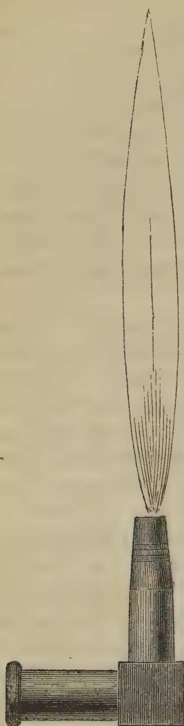
Die Brenner selbst, welches auch ihre sonstige Einrichtung seyn mag, sind mit dem Sperrhahne verbundene messingene Ansätze, die je nach den Umständen in einen Knopf oder eine Schlussplatte von Schmiedeeisen ausgehen, in welche die Ausflussmündungen eingebohrt sind. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass die Weite dieser Bohrungen nach der Qualität des Gases verschieden, und zwar um so gröfser seyn muss, je geringer die Leuchtkraft, und um so kleiner, je gröfser diese ist.

Verschiedene, gleich gut regulirte Flammen, geben übrigens je nach ihrer Gestalt, einen verschiedenen Nutzeffect. Dieser Umstand, und die Verschiedenheit des Zweckes und Bedürfnisses der Beleuchtung, haben die Erfindung einer Reihe von Brennereinrichtungen veranlasst, von welchen hauptsächlich die folgenden in der grofsen Praxis Eingang gefunden haben.

Der einfache Strahl.

Wenn der Brenner eine einfache, senkrecht aufgebogene, messingene Röhre bildet, und in das eiserne Ende eine einfache gerade Oeffnung in der Richtung der Axe gebohrt wird, ungefähr von der Dicke einer Schweinsborste, so entsteht der einfache Strahl, eine lange kegelförmige Flamme, welche im Verhältniss zu ihrer Höhe sehr schmal ist, und einen kreisförmigen Querschnitt hat. Dieser Querschnitt ist an der Basis sehr klein, erweitert sich allmälig bis in die Mitte, und nimmt nach oben in ähnlichem Verhältnisse ab, bis er in die Spitze zu einem Punkte zusammenschwindet, Fig. 60 (folgende Seite). Wie die Erfahrung gelehrt hat, so ist bei Kohlengas $\frac{1}{15}$ Zoll, bei Oelgas und Gassorten von ähnlicher Leuchtkraft $\frac{1}{28}$ Zoll die passendste Weite für die Bohrung. Auf diese Weise erhält man bei passender Stellung des Hahnes sehr leicht eine blendendweifse, und vollkommen stete Flamme, deren Nutzeffect jedoch durch ihre Gestalt merklich beeinträchtigt wird. Der kreisförmige Querschnitt ist nämlich gerade

Fig. 60.



derjenige, der mit dem gröſsten Inhalt den geringsten Umfang verbindet. Daher kommt es denn, dass die Kohlentheilchen, welche in den äuſseren Schichten der Flamme schweben, zu einem gewissen Theile das Licht auffangen, welches von den mehr im Innern befindlichen Kohlentheilchen ausgeht, oder dass mit anderen Worten wegen der Undurchsichtigkeit der Flamme (welche in der Natur der Sache liegt, und mit der Lichtintensität in geradem Verhältnisse steht) ein groſser Theil des im Innern entwickelten Lichtes von den äuſseren Schichten der Flamme absorbirt wird.

Dieser Uebelstand wird natürlich bedeutend gehoben, wenn man die Flamme abplattet, und ihr eine flache Gestalt giebt, wodurch sie im Verhältnisse zu ihrem Inhalte mehr Oberfläche bekommt. Dadurch, dass man den Gasstrom, statt aus einer runden Oeffnung, aus einem engen Schlitz in der Fläche der Schlussplatte des Brenners ausströmen lässt, kann der Zweck der Abplattung nicht erreicht werden, weil sich der Gasstrom 1 oder 2 Linien über seinen Ursprung sogleich wieder abrundet. Dies geschieht jedoch auf eine sinnreiche Art und vollständig mittelst der sog. Fischschwanzbrenner (fish-tail). In der eisernen Platte *a*, welche das hohle Ende des Brenners, Fig. 61, schlieſst, sind zwei runde, unter einem gewissen Winkel geneigte Oeffnungen eingebohrt Beide Oeffnungen divergiren nach innen, und schneiden sich bei ihrem Austritte genau in der Ebene, welche die äuſsere Oberfläche der Schlussplatte bildet, oder vielmehr in einer kleinen halbrunden Vertiefung, welche in derselben angebracht ist. Auf diese Art werden ursprünglich zwei einfache Strahlen von gleicher Stärke gebildet, welche sich unmittelbar bei ihrem Austritte unter jenem Winkel treffen. Dadurch entsteht nach dem Gesetze des Ausflusses der Flüssigkeiten eine Vereinigung und zugleich eine Abplattung beider Strahlen, welche quer auf die Axen der beiden Ströme gerichtet ist. Wie man aus der Fig. 62. ersieht, entspricht der Name vollkommen der Gestalt dieser Flamme. Sie hat an den beiden Rändern die gröſste Höhe und Dicke, welche beide nach der Mitte zu abnehmen.

Fig. 62.

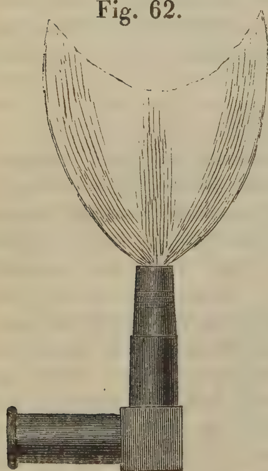
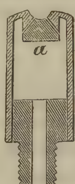


Fig. 61.



Der Fledermausflügel

ist ebenfalls eine flache Flamme, welche schon mehr Gegenstand der Luxusbeleuchtung ist. Der Brenner dieser Flamme geht in einen rundlichen, hohlen Knopf aus, in welchem äufserlich der durch einen Einschnitt oder Schlitz gerade in der Mitte gespalten ist. Es entsteht dadurch eine Flamme von der Gestalt eines Psyche-Flügels, Fig. 63.

Fig. 63.

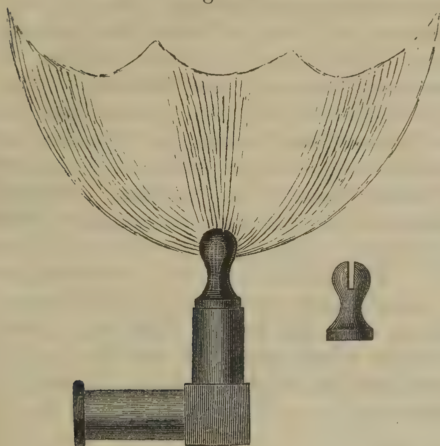
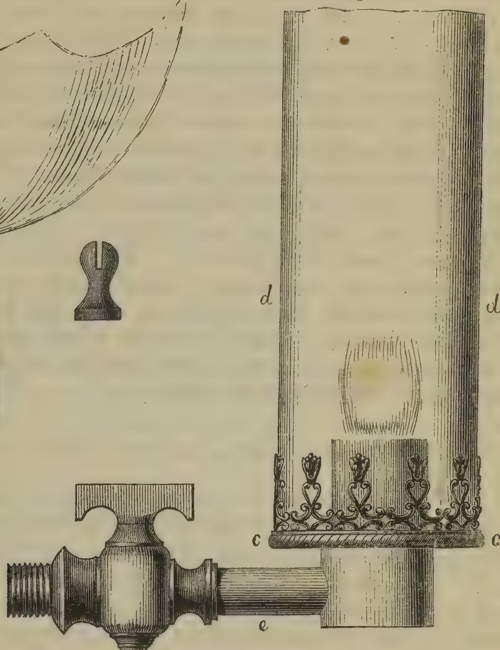


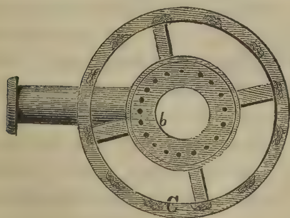
Fig. 64.



Der Argand'sche Brenner.

Die Flammen der vorhergehenden Brenner werden ohne Ausnahme mit einem einfachen Luftstrome gespeist. Das nämliche Princip, welches Ami Argand 1789 für die Oellampen eingeführt hat, lässt sich noch viel leichter und einfacher auf Gas anwenden. Die Flamme des argandischen Gasbrenners hat dabei dieselbe röhrenartige Form. Das Gas tritt aus dem Brennerrohr *e* Fig. 64 u. 65 in einen hohlen Ring *a*, welcher oben mittelst einer ringförmigen Eisenplatte *b* geschlossen ist. In dieser Platte befindet sich eine Anzahl feiner Oeffnungen im Kreise und in gleichem Abstande geordnet. Die Gallerie *c* trägt das Zugglas *d*. Nach der Erfah-

Fig. 65.



rung müssen diese Bohrungen, wenn ein gehöriger Effect eintreten soll, für Kohlengas $1/_{32}$ Zoll, für Oelgas $1/_{50}$ Zoll Durchmesser haben, und wenn die einzelnen Strahlen gehörig zusammenfliefsen sollen, bei Kohlengas $1/_8$ Zoll, und bei Oelgas $1/_6$ Zoll von einander abstehen. Wenn die Flamme recht gleich und frei von rauchenden Spitzen seyn soll, so müssen die einzelnen Oeffnungen so genau als möglich von gleichem Durchmesser gebohrt werden. Zuweilen lässt man das Gasleitungsrohr in einiger Entfernung über der Flamme einige Windungen machen, wodurch der Gasstrom vor seinem Austritt auf einen gewissen Grad erhitzt und eine weifsere Flamme hervorgebracht wird. Der sog. Budebrenner, eine nach dem Princip der Fresnel'schen Leuchtthurmlampen von Gurney angegebene Einrichtung sind nichts weiter, als eine Ineinanderschachtelung mehrerer Argand'scher Brenner. Zwei, drei, selbst mehrere solcher hohler Röhrenringe, von denen jeder an der oberen Seite mit einem Kranze von Bohrungen versehen ist, sitzen gemeinschaftlich auf dem horizontalen Ende der Gasleitung, und zwar jeder innere um einige Linien höher, als der äufsere. Dadurch entstehen concentrische Ringflammen von einer sehr bedeutenden Wirkung. Einen ähnlichen, noch gröfseren Effect geben die aus flachen Flammen combinirten Brenner. Bei diesen sind die concentrischen hohlen Ringe so eingerichtet, dass sie nicht eine einzige runde Flamme, sondern vielmehr einen Ring aus 12—24 flachen Flammen bilden Der Bude- und der letztere Brenner dienen natürlich nur für gewisse Fälle, welche es wünschenswerth machen, die Beleuchtung zu centralisiren, z. B. für öffentliche Plätze etc.

Comprimirtes Leuchtgas.

Ein wesentlicher Mangel des Gaslichtes, in welcher Beziehung es gegen die geringste Kerze zurücksteht, liegt in der Nothwendigkeit, dass dasselbe an die Leitung fixirt ist, und folglich nicht umhergetragen werden kann. Die nahe liegende Idee, so viel Gas, als ein Brenner je abendlich verbraucht, in einen mit dem Brenner verbundenen Behälter zusammenzupressen ist längst, aber mit wenig Erfolg versucht worden. Man hatte zu diesem Versuche das Gas aus Oel oder Fett angewandt, weil es beinahe die doppelte Leuchtkraft besitzt, und man folglich mit einem halben Maafstheile davon ebenso weit reicht, als mit einem ganzen Theile Kohlengas. Geht man davon aus, dass ein einfacher Brenner 1 C.-F. Oelgas in der Stunde, also an einem Abend zu 6 Stunden, wenn es nicht zu knapp ausfallen soll, wenigstens 8 C.-F. braucht, und dass der Fufs einer Lampe nicht wohl geräumiger als $1/_4$ C.-F. gemacht werden kann, so ist klar, dass das Gas beiläufig in dem Verhältnisse von $8 : 1/_4$, d. i. auf $1/_{32}$ seines Volums zusammengedrückt werden muss, und in diesem Zustande einen Druck von 32 Atmosphären ausübt. Dieser Druck ist nicht ohne Gefahr, er vermindert die Leuchtfähigkeit, weil ein Theil der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe sich verdichtet, S. 359, die doch wesentlich zur Güte des Gases beitragen, und macht endlich sehr bedeutende Schwierigkeiten bei der Regulirung des Gaszuflusses zu dem Brenner, um so mehr, weil dieser Druck im Laufe des Abends wegen der Consumtion ununterbrochen abnimmt. Der Gebrauch dieses comprimirten Leuchtgases ist deshalb nur ein vorübergehender gewesen.

Die Leuchtkraft des Gases und sein Nutzeffect als Beleuchtungsmittel.

Es muss von vornherein herorgehoben werden, dass die Beleuchtung mit Gas alle anderen Beleuchtungsmethoden in einer Rücksicht bedeutend überflügelt. Dies ist nämlich die Leichtigkeit und Sicherheit, mit welcher die Gasflamme regulirt, und die störenden Einflüsse, besonders diejenigen ferne gehalten werden können, welche bei Lampen und Kerzen von der nothwendigen Anwendung der Dochte unzertrennlich sind. Daher die grofse Annehmlichkeit eines ungemein glänzenden und stetigen Lichtes.

Es ist schon bei mehreren Gelegenheiten berührt worden, dass die Leuchtgase aus verschiedenem Stoff eine grofse Abweichung in der Leuchtkraft zeigen. Am meisten sind Kohlen- und Oelgas mit einander verglichen worden. Nach Brande sind, um das Licht von 10 Wachskerzen zu erzeugen, per Stunde 5,1 C.-F. Oelgas, von Kohlengas 13,75 C.-F. nothwendig. Hiernach wäre die Leuchtkraft des Oelgases $\frac{13,75}{5,1} = 2,6$ mal gröfser als die des Kohlengases. Einer anderen Bestimmung zufolge, braucht man, um das Licht einer Carcel'schen Lampe hervorzubringen: Kohlengas 6,85 C.-F., Oelgas 1,9 C.-F., was für das letztere eine 3,6fach gröfsere Leuchtkraft giebt. Diese bedeutenden Unterschiede erklären sich zum sehr grofsen Theile daraus, dass Leuchtgase einer und derselben Gattung in ihrer Güte sehr abweichen können, wie die Beobachtungen von Christison und Turner sehr schlagend zeigen, welche zugleich auf die Dichtigkeit bezogen sind.

Specifisches Gewicht des Kohlengases — des Oelgases	Verhältniss der Leuchtkraft Kohlengas : Oelgas
0,659 — 0,818	100 : 140
0,578 — 0,910	100 : 225
0,605 — 1,110	100 : 250
0,407 — 0,940	100 : 354
0,429 — 0,965	100 : 356
0,508 — 1,175	100 : 310
0,529 — 0,986	100 : 272 im Mittel.

Dasselbe geht aus den Beobachtungen von J. Hedley hervor, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Ort der Gasanstalt.	Leuchtkraft.	Gasconsumtion.	Preis des Gases von 1000 C.-F.
		C.-F.	fl. . kr.
Birmingham Birmingham und Staffordshire, 2 Compagnien.	2,572	1,22	6 . —
Stockport	3,254	0,85	6 . —
Manchester	3,060	0,825	4 . 48
Liverpool alte Compagnie . .	2,369	1,1	6 . —
» neue Gas-Compagnie	4,408	0,9	6 . —
Bradford	2,190	1,2	5 . 24
Leeds	2,970	0,855	4 . 48
Sheffield	2,434	1,04	4 . 48
Leicester	2,435	1,1	4 . 30
Nottingham	1,645	1,3	5 . 24
Derby	1,937	1,2	6 . —
Preston	2,136	1,15	6 . —
London	2,083	1,13	6 . —

In Betreff der Preise mag hier noch ergänzt werden, dass dieselbe Quantität Gas, also 1000 C.-F engl. = 28,3 C.-M. kosten in

	fl. kr.
Newcastle am Tyne . .	3—54
Frankfurt a/M. engl. Cpie.	5— »
Karlsruhe	5—30
Glasgow	4—48

Bei einem und demselben Brenner, also derselben Gattung der Flamme, und bei ganz gleichbleibender Beschaffenheit des Gases findet nichtsdestoweniger ein Unterschied der Leuchtkraft Statt, wenn man diese Flammen auf verschiedene Höhen regulirt. Es entspringt daraus die natürliche Frage, bei welcher Höhe der Flamme der verschiedenen Brenner das vortheilhafteste Verhältniss zwischen der entwickelten Lichtmenge und dem dabei verbrauchten Gasquantum Statt findet. Nach Christison und Turner wächst die Leuchtkraft der Flamme anfänglich mit der Höhe, bis sie ein Maximum erreicht, jenseits dessen sie durch weitere Vermehrung der Höhe wieder abnimmt, wie die Zahlenresultate dieser beiden Beobachter schlagend zeigen:

Länge der Flamme in Zollen.	Lichtstärke aus gleichviel		Kohlengas.		Oelgas.	
	Kohlengas	Oelgas	Lichtstärke	Gasverbrauch	Lichtst.	Gasverbrauch
1	—	100	—	—	22,0	33,1
2	100	122	55,6	60,5	63,7	78,5
3	109	159	100,0	101,4	96,5	90,0
4	131	181	150,0	126,3	141,0	118,0
5	150	174	197,8	143,7	178,0	153,0
6	150	—	247,4	182,2	—	—

Der Punkt, wo aus der Erhöhung der Flamme für Oelgas kein Vortheil mehr entspringt, ist also bei 4 Zoll, für Steinkohlengas dagegen, welches überhaupt höhere Flammen nothwendig macht, bei 5 Zoll. Gasverbrauch und Lichtstärke wachsen beide, letztere aber bis dahin in stärkerem Verhältniss.

Für Argand'sche Brenner erhielten Christison und Turner folgende Resultate:

Die Lichtstärken .	100	282	560	582	582	504
bei Zollhöhe	$\frac{1}{2}$	1	2	3	4	5

Aehnliche Versuche hat Fyfe mit Flammen verschiedener Brenner angestellt. Er experimentirte jedoch mit einem Leuchtgas von besserer Qualität. Die vergleichungsweise Prüfung mit zwei Argand'schen Brennern, wovon der eine $\frac{7}{8}$ Zoll Durchmesser mit 24 Löchern von $\frac{1}{40}$ Zoll Bohrung, der zweite $\frac{21}{20}$ Zoll Durchmesser mit 42 Löchern von $\frac{1}{50}$ Zoll Bohrung hatte, ergab

Zuwachs der Lichtstärke.

Erster Brenner:	—	100	121,8	—	188,6	—	236,6	235,4
Zweiter Brenner:	100	136,6	—	176,2	—	194,8	—	242,3

bei einer Flammenhöhe von

Zollen:	1	1,5	1,75	2	2,5	2,75	3	3,5

Wenn die Lichtstärke eines Fledermausflügels in der niedrigsten Stellung 100 ist, so ist sie nach Fyfe für gleichen Gasverbrauch in der mittleren Stellung 105, und in der höchsten Stellung 117, also der Nutzeffect im Ganzen nur in engen Grenzen verschieden.

Es geht aus dem Angeführten hervor, dass für die Flamme eines jeden Brenners eine bestimmte Höhe oder Länge, oder, was dasselbe ist, ein bestimmtes Verhältniss existirt, zwischen dem Volum des brennenden Gasstromes, und dem Volum der dabei thätigen Luft, wobei das meiste Licht verhältnissmäfsig aus der geringsten Quantität des Gases und mithin der höchste Nutzeffect erzielt wird. Diese Normalhöhe der Flamme, wie wir sie nennen wollen, ist für jede besondere Qualität des Gases eine andere, und sollte daher billig von jeder Gasanstalt ermittelt und dem Publikum bekannt gemacht werden. Fyfe hat eine interessante Zusammenstellung bekannt gemacht, worin die Flammen der verschiedenen Brenner in ihrer Normalhöhe und in Bezug auf ihre Leistung mit einander verglichen sind.

Brenner.	Einfacher Strahl	Fledermausbrenner.		Fischschwanzbrenner.	Argand'sche Brenner	
		kleinere	grofse		mit 24 Löchern	mit 42 Löchern
Lichtmenge aus gleichv. Gas	100	135	164	138	183,5	182,3

Nach den von Hedley berichteten Beobachtungen, die in einem Gaswerk in Sheffield angestellt wurden, verhält sich die Lichtstärke eines 4zölligen einfachen Strahles zu der einer 3,5zölligen Argand-

Flamme (aus 14 Löchern) wie 1:4,4 bis 4,8 bei einem Verbrauchsverhältnisse von 1:3 C.-F., was einer 1,47 bis 1,6mal gröfseren Lichtmenge für gleichviel Gas zu Gunsten des Argand'schen Brenners entspricht.

Die gröfsere Wirksamkeit der flachen Flammen dem einfachen (runden) Strahl gegenüber, erklärt eine Beobachtung, welche man an den Argand'schen Brennern gemacht. Sobald die Oeffnungen derselben soweit auseinander stehen, dass sie einen Kranz von einzelnen Strahlen bilden, ist die Wirkung (bei gleichem Gasstrom) $1/3$ schwächer, als wenn diese Strahlen durch ihre Nähe (von $1/6$ bis $1/8$ Zoll) in einen einzigen flachen Ring zusammenfliefsen.

Bei dem einfachen Strahl sind die Zuggläser in Bezug auf die Leuchtkraft völlig entbehrlich, sie gewähren nur den einen Vortheil, dass sie die Flamme vor Zugluft schützen; sie sind indessen für diesen Fall eben so wenig üblich, als bei dem flachen Fischschwanz und Fledermausbrennern, wo ihre Anwendung ohnehin wegen der Gestalt der Flamme misslich ist, und der Nutzeffect nicht vermehrt wird. Ein sehr verschiedener Fall sind die Argand'schen Brenner. Wenn man von einem solchen Brenner, der wie gewöhnlich mit weifser, klarer Flamme brennt, plötzlich das Zugglas wegnimmt, ohne sonst etwas zu verändern, so entsteht eine tief gelbe, rufsende und wogende Flamme von der doppelten bis dreifachen Länge unter einer enormen Verminderung der Lichtstärke. Eine solche Flamme ist also bei weitem nicht im Stande, sich selbsständig und in richtigem Verhältnisse mit Luft zu speisen, und das Luftquantum, welches durch die Verbrennungshitze und die daraus entstehenden Strömungen in der Zeiteinheit der Flamme zugeführt wird, ist viel zu gering im Verhältniss zu der in gleicher Zeit verbrennenden Gasmenge. Vermindert man den Gaszufluss so lange, bis das Rauchen aufhört, so erhält man eine sehr niedere Flamme mit sehr geringem Nutzeffect, mithin ist die Mitwirkung einer künstlichen Verstärkung des Zuges, d. i. der Zuggläser unentbehrlich.

Ueber den Effect des oben beschriebenen Budebrenners hat man Beobachtungen angestellt, in welchen seine Leistung mit der des Argand'schen Brenners verglichen sind; sie führten zu folgenden Resultaten:

Durchmesser. Zolle.	Anzahl der Brennerringe.	Höhe der Flamme.	Gasverbrauch. C.-F.	Gasverbrauch. C.-F.	Lichtmenge des Budebrenners kommt = der Lichtmenge von 5 Argand'schen Brennern zu 15 Löchern.
			F. . Z.		
$2\frac{1}{2}$	2	3	10 . 6	30	5
3	2	3	16 . 4	48	8
$3\frac{1}{2}$	2	3	21 . 6	60	10
4	2	3	26 . 4	72	12
$4\frac{1}{2}$	2	3	33 . 7	90	15
5	3	$3\frac{1}{4}$	40 . 0	108	18
$5\frac{1}{2}$	3	$3\frac{1}{2}$	43 . 5	120	20
6	3	4	56 . 4	144	24

Am allerdeutlichsten springen die Vortheile der Gasbeleuchtung in die Augen, wenn man ihren Nutzeffect mit demjenigen der anderen Beleuchtungsmittel, also der Lampen und Kerzen in Parallele zieht, wie die nachstehende Tabelle zeigt. Es versteht sich von selbst, dass die darin zum Grunde gelegten Preise nur locale Geltung haben, und dass folglich die Ziffern der letzten Columne für jede Oertlichkeit verschieden seyn werden. Aber ihr Werthverhältniss wird sich nicht wesentlich ändern.

Beleuchtungsmittel.	Lichtstärke.	Verbrauch an Leuchtstoff in der Stunde.	Leuchtkraft, Uhrlampe = 100.	Preis von 100 Grm. Leuchtstoff Kreuzer.	Kostet das Leuchtmittel die Stunde Kreuzer.	Kostet das Leuchtmittel bei gleicher Lichtstärke die Stunde Kreuzer.
Talgkerze 6r	10,66	8,5	54,04	4,4	0,374	3,509
Küchenlampe	6,65	8,0	33,60	3,11	0,249	3,740
Lampe mit plattem Dochte	12,50	11,0	47,50	3,11	0,342	2,737
Sinumbralampe .	56,00	37,1	63,0	3,11	1,154	2,061
Uhrlampe	100,00	42,0	100,0	3,11	1,306	1,306
		C.-Fufs				
Kohlengas	127,00	8,70	—	20,0 } 100 CF.	1,74	1,37
Oelgas .	127,00	2,43	—	57,5 } 100 CF.	1,89	1,102

Bei jeder Gasflamme lassen sich zwei sehr scharf von einander getrennte Theile unterscheiden: nämlich der obere leuchtende Theil, der an Ausdehnung der gröfsere ist, und die Basis der Flamme, welche blau und durchsichtig erscheint. Der unterste Punkt dieser Basis ruht nicht unmittelbar auf der Metallfläche der Brennermündung; die Verbrennung beginnt erst in einem kleinen Abstande derselben von beiläufig ½ bis 1 Linie, so dass die Flamme frei in der Luft zu schweben scheint. Wahrscheinlich rührt der blaue Theil der Flamme davon her, dass sich das Gas an dieser Stelle mit Luft mischt, und dadurch im Anfange der Verbrennung ein Ueberschuss von Luft im Spiel ist. Wird das Gas absichtlich vor der Verbrennung in einem passenden Verhältnisse mit Luft gemischt, so entsteht eine niedere blaue Flamme, wie die des Kohlenoxyds, aber von *sehr hoher Temperatur*. Auf diesem Principe beruht die Anwendung des Leuchtgases zum Heizen, worin man in denjenigen Ländern ein unschätzbares Ersatzmittel für die Spirituslampe hat, in welchen, wie in England, der Weingeist in zu hohem Preise steht. Zu diesem Zwecke hat man daselbst besondere Brenner, aus welchen das Gas zuerst in eine Vorkammer aus Drahtgewebe tritt, worin es sich mit Luft mischt, und dann gebrannt wird. Eine solche Gasflamme ist nicht nur bedeutend billiger, sondern es lässt sich auch damit ein viel gröfserer Umfang von Hitzgrade hervorbringen als mit der Spirituslampe. Hat man geringere Hitze nöthig, z. B. zum Kochen in kleinen Gefäfsen etc., so ist kein besonderer Brenner nöthig; ein einfacher Gasstrahl so niedrig regulirt, dass

er blau brennt, ist hinreichend. Lässt man aus einem horizontalen ringförmigen Messingrohr eine Flammenkrone von 30 oder 40 solcher blauen Flämmchen hervortreten, so erhält man eine Wirkung, welche zu der Kleinheit der Flämmchen in auffallendem Verhältnisse steht, und für alle Zwecke der Küche hinreicht, wie man denn in England nicht selten mehrere Pfund schwere Stücke Roastbeef über einen solchen Flammenring braten und gaar werden sieht. *K.*

Gasbereitung s. Gasbeleuchtung.

Gase. Die Gase oder luftförmigen Körper tragen den allgemeinen Charakter der Flüssigkeiten in hohem Grade an sich, indem sie eine noch gröſsere Bewegbarkeit der Theilchen besitzen, als die tropfbar flüssigen Körper. Sie unterscheiden sich aber von den letzteren durch eine weit stärkere Zusammendrückbarkeit, welche an manchen Gasen bis auf $1/_{60}$ des Raumgehaltes, welchen sie bei gewöhnlichem Atmosphärendruck einnehmen, erprobt worden ist, während ein gleicher Druck, wie er hierzu erforderlich ist, das Wasser z. B. höchstens um zwei bis drei Tausendtel seines Volums zusammenzupressen vermag. — Dieser bedeutende Unterschied in der Zusammendrückbarkeit war der Grund, warum man früher die tropfbaren Flüssigkeiten unter dem Namen incompressible Flüssigkeiten von den Gasen unterschied.

Ein charakteristisches Unterscheidungszeichen des Gaszustandes von anderen Agregatformen bildet das Ausdehnungsbestreben, vermöge dessen die Gase nur durch einen äuſseren Druck oder durch widerstehende Wände in einem gewissen Raum zusammengehalten werden können.

Die Quelle des Druckes, welchen die Gase auf die einschlieſsenden Wände nach allen Seiten hin gleichmäſsig äuſseren, wird gewöhnlich mit dem Namen Expansivkraft oder Spannkraft belegt. Laplace leitet die Spannkraft von der Abstoſsung her, welche die um die Gasmolekule gelagerten Wärmeatmosphären gegen einander ausüben und welche über die Anziehung der materiellen Theile in den Gasen ein vollständiges Uebergewicht gewonnen hat. Führt man einem Gas, welches sich nicht ausdehnen kann, Wärme zu, so werden seine Temperatur und seine Spannkraft erhöht. Steht das Gas dagegen unter einem unveränderlichen Druck, so erwärmt es sich und dehnt sich aus. Für eine gleiche Temperaturerhöhung ist aber in diesem letzten Falle eine gröſsere Wärmemenge erforderlich, als bei unveränderlichem Volum. Beide Wärmemengen verhalten sich z. B. für die atmosphärische Luft und wahrscheinlich für alle einfachen Gase, wie 1,421 : 1. Es ist dies das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum, welches Dulong aus der Schallgeschwindigkeit in den gasförmigen Körpern hergeleitet hat (s. Art. specifische Wärme). Für Kohlensäuregas ist dies Verhältniss 1,337; für Kohlenoxydgas 1,423, für Stickstoffoxydgas 1,343, für ölbildendes Gas 1,240. Es ist hiernach klar, dass ein einfaches Gas, wenn es plötzlich nur so viel zusammengedrückt wird, als es sich bei einer Temperaturerhöhung von 1^0 C. ausdehnt, sich um $0^0,421$ erwärmen muss, während Kohlensäuregas sich um $0^0,337$ erwärmt u. s. f. Durch plötzliche Ausdehnung eines Gases muss dasselbe sich um eine entsprechende Gröſse abkühlen.

Man nahm früher an, dass alle Gase sich bei gleicher Temperaturerhöhung um gleich viel ausdehnen. Regnault und Magnus haben indessen eine kleine Verschiedenheit in den Ausdehnungscoefficienten verschiedener Gase aufgefunden. Die Resultate sind bereits in dem Art. Dampf (Bd. II, S. 456) mitgetheilt. Der wahrscheinlichste Ausdehnungscoefficient der Luft berechnet sich aus vier Versuchsreihen von Regnault und einer von Magnus = 0,366440 mit dem wahrscheinlichen Fehler, ± 0,000041.

Die Methode, das specifische Gewicht von Gasarten zu bestimmen, ist in dem Art. Gewicht, eine Tabelle der Resultate aber mit Angabe der bei den gasförmigen Verbindungen vorkommenden Verdichtungsverhältnisse in dem Art. Dampf, (Bd. II., S. 478) enthalten.

Nach den neuesten Messungen Regnault's ist das Gewicht von 1 Liter der nachfolgenden Gase, bei 0° C. und 760^{mm} Druck

Atmosphärische Luft	1,293187	Gramme.
Stickstoffgas . . .	1,256167	»
Sauerstoffgas . . .	1,429802	»
Wasserstoffgas . .	0,089578	»
Kohlensäure . . .	1,977414	»

Wenn man bei 0° Temperatur und 760^{mm} Druck gleiche Volumina der verschiedenen Gase abmisst und dieselben alsdann, während die Temperatur ungeändert bleibt, zusammenpresst oder sich ausdehnen lässt, bis sie sämmtlich gleiche Dichte mit der atmosphärischen Luft haben, so werden sie nunmehr sehr ungleiche Spannkräfte besitzen. Nimmt man den Druck, unter welchem die atmosphärische Luft steht, zur Einheit, so wird die Spannkraft der übrigen Gase deren specifische Expansivkraft genannt. Diese ist z. B.

Für die Luft	1,00000
Stickstoffgas	1,02947
Sauerstoffgas	0,90446
Wasserstoffgas	14,43643
Kohlensäure	0,65398.

Der Name Gas wurde von van Helmont (1577—1644) zur Bezeichnung verschiedener Luftarten gebraucht, die er jedoch nur als Modificationen der atmosphärischen Luft ansah. Die Existenz von ihrer inneren Natur nach ganz verschiedenen Luftarten ward zuerst von Cavendish (1731 — 1812) an der durch Gährung und Verbrennung entstandenen Kohlensäure und dem aus dem Wasser dargestellten Wasserstoffgase dargethan. Man kann hieraus entnehmen, wie neu unsere ganze Kenntniss der Gasarten noch ist.

Was die Dämpfe betrifft, so nahm man zu Baco's Zeiten noch an, dass Wasser durch die Wärme in Luft verwandelt werde, und es wurde diese Ansicht zuerst von Christian Wolf (geboren 1679) durch Wiederverdichtung der Dämpfe in tropfbare Flüssigkeit widerlegt. In gewissem Sinne ist man jedoch nun wieder zu der ersteren Ansicht zurückgekehrt, indem man weiss, dass ein Unterschied zwischen Dämpfen und Gasen nicht durch die Materie selbst, sondern nur durch gewisse Grenzen der Temperatur und des Druckes bedingt ist. Der Charakter des wahren Gaszustandes aber ist, dass der ausdehnsame Körper sich stets proportional der Temperatur ausdehnt und zusammenzieht, und dass bei gleicher Temperatur seine Dichte genau in umgekehrtem Verhältniss zu dem Drucke steht, oder dass er dem Mariotti'schen Gesetze folgt,

so dass also der ausdehnsame Charakter durch keinen der genannten Einflüsse vernichtet oder auch nur geschwächt wird. Alle Dämpfe können, wenn man sie von der Flüssigkeit, aus welcher sie entstanden sind, trennt, durch Erhöhung der Temperatur oder Verminderung des Druckes in den reinen Gaszustand versetzt werden. Verdichtet man ein solches aus Dampf entstandenes Gas durch Druck, so erreicht man immer einen Punkt, bei welchem die geringste Vermehrung der Pression einen Niederschlag von tropfbarer Flüssigkeit zur Folge hat. Der Druck, bei welchem dieser Punkt, der Thaupunkt, erreicht wird, muss um so gröſser seyn, je höher die Temperatur ist, ja es scheint selbst, dass in sehr hohen Temperaturen manche Dämpfe auch nicht durch die enormste Steigerung des Druckes tropfbar flüssig gemacht werden können, da sie nach Cagniard-Latour in diesen Hitzgraden als Dampf bestehen, ohne einen merklich gröſseren Raum einzunehmen, als in tropfbar flüssiger Form. So nimmt Aether z. B. schon bei 200^0 als Gas unter einem Druck von 37 Atmosphären nur den doppelten, Alkohol bei 259^0 unter 119 Atmosphären Druck nur den dreifachen Raum ein, als in tropfbar flüssiger Form.

Es ist gelungen, eine groſse Anzahl von Körpern, welche man früher nur als permanente Gase kannte, durch vereinte Anwendung von niederer Temperatur und hohem Druck auf das Maximum der Dichte, also auf die Dampfform, und durch Ueberschreitung jenes Punktes in die Form tropfbarer Flüssigkeit zurückzuführen. Der einfache Apparat, dessen sich Faraday zu dergleichen Operationen bediente, besteht aus einer Röhre von starkem Glase, welche in der Mitte in einem stumpfen Winkel gebogen ist. Auf der einen Seite werden die Körper eingeschmolzen, aus welcher sich bei Anwendung von Hitze das zu verdichtende Gas entwickelt, das andere Ende der Röhre taucht in eine Kältemichung, und hier verdichtet sich das Gas unter dem Drucke, welchen es auf seine eigenen Theile ausübt, zur tropfbaren Flüssigkeit. Nach dieser Methode wurden Ammoniak, Chlor, salzsaures Gas, Cyan, schwefligsaures Gas, Schwefelwasserstoffgas und Stickstoffoxydul tropfbar flüssig gemacht. Durch die Ueberführung der Kohlensäure in die tropfbar flüssige und feste Form und Anwendung von groſsen Massen fester Kohlensäure als Kältebad unter der Glocke der Luftpumpe, gelang es Faraday eine Temperatur von — 110^0 C. zu erreichen und hierdurch auſser den genannten Gasen noch Bromwasserstoff, Chlorige Säure, Fluorborsäure, Fluorkieselsäure, Jodwasserstoffsäure, ölbildendes Gas, Arsenikwasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas im tropfbar flüssigen und viele dieser Gase sogar im festen Zustande zu erhalten.

Dagegen wurden bei der niedrigsten Temperatur, welche das Kohlensäurebad im luftleeren Raume liefert, die folgenden Gase noch nicht flüssig:

Wasserstoffgas	bei	einem	gleichzeitigen	Druck	von	27	Atmosphären.
Sauerstoffgas	»	»	»	»	»	58,5	»
Stickstoffgas	»	»	»	»	»	50	»
Stickstoffoxyd	»	»	»	»	»	50	»
Kohlenoxyd	»	»	»	»	»	40	»
Grubengas	»	»	»	»	»	32	»

Wenn ein Gas beginnt, sich der Dampfform zu nähern, so hört es schon in einigem Abstande vom Verdichtungspunkte auf, genau dem Mariotti'schen Gesetze zu folgen. Als Beispiel mag die vergleichungsweise Zusammenpressung von Luft und trockenem schwefligsaurem Gase

dienen, welche Oerstedt bei 21,25⁰ Temperatur von 1 bis 3 Atmosphären-Druck vornahm. Es ergaben sich die folgenden Verdichtungen:

Bei der Luft	1; 2; 2,28; 2,37; 2,51; 2,97; 3,19.
» » schwefl. Säure	1; 2; 2,28; 2,38; 2,53; 3,02; 3,32.

Die folgende Tabelle enthält die Spannkräfte in Atmosphären ausgedrückt, welche bei den beigesetzten Temperaturen verschiedene Gase im Maximum ihrer Dichte zeigen. Dieselben sind gröſstentheils von Faraday gemessen.

Temperatur.	Druck in Atmosph.
Ammoniak.	
— 33⁰,7	1
12⁰,5	3
0,0	4,4
+ 5,0	5,1
10,8	6,0
16,3	7,0
28,3	10,0
Bromwasserstoff.	
— 73,3	< 1,0
Chlor.	
0,0	6,5
+ 12,5	8,5
Chlorwasserstoff.	
— 73,3	1,8
62,2	3,12
56,7	4,02
51,1	5,08
41,1	7,40
36,1	8,53
34,4	9,22
30,0	10,66
23,3	12,82
17,8	15,04
6,7	21,09
1,1	25,32
0,0	26,20
+ 4,4	30,67
Cyan.	
— 12,2	1,53
0,0	2,37
+ 6,9	3,00
10,0	3,28
17,2	4,00
26,1	5,16
34,2	6,50
39,4	7,50
Fluorkieselsäure.	
— 106,5	9
Jodwasserstoffsäure.	
— 51⁰	< 1
17,8	2,09
0	3,97
+ 15,6	5,86

Temperatur.	Druck in Atmosph.
Kohlensäure.	
— 79⁰,4	1,14
70,6	2,28
63,9	4,60
59,4	7,70
48,9	12,50
30,6	15,45
20,0	21,48
15,0	24,75
12,2	26,82
9,4	29,09
5,0	33,15
0,0	38,50
+ 6,4	45,00
10,6	60,00
30,0	72,00
Oelbildendes Gas.	
— 75⁰	3—8
Schwefelwasserstoffgas.	
— 70,0	1,09
50,0	2,00
31,1	3,95
26,7	4,60
18,9	5,90
3,3	9,36
+ 8,9	13,70
11,1	14,60
Schweflige Säure.	
— 10⁰,0	1,00
0,0	1,53
+ 8,9	2,06
17,8	2,76
23,0	3,28
32,2	4,35
37,8	5,16
Stickstoffoxydul.	
— 77⁰	6,0
40⁰	10,20
28,9	13,80
20,6	17,55
15,0	20,70
9,4	24,45
3,9	28,85
1,1	35,82
+ 1,7	38,10

Z.

Gase, Auffangen und Aufbewahren derselben. Das Verfahren, die gasförmigen Körper aufzufangen, ist einerseits von den Verhältnissen abhängig, unter denen sie zum Vorschein kommen, anderseits muss es sich nach dem Grade der Reinheit richten, den ihre Verwendung beansprucht. Es bieten sich dazu im Allgemeinen drei verschiedene Wege dar; entweder man lässt das aufzufangende Gas in ein zuvor evacuirtes Gefäfs eintreten, welches zu dem Ende mit einem geeigneten Verschluss versehen seyn muss, oder man treibt durch einen continuirlichen Gasstrom die atmosphärische Luft aus dem zu füllenden Gefäfs langsam aus, oder man füllt eine Glocke zuvor mit Wasser, Quecksilber oder irgend einer Flüssigkeit, von der das Gas nicht absorbirt wird, und lässt dasselbe durch die unter derselben Flüssigkeit mündende Oeffnung einer Glocke in dieselbe eintreten. Im letzteren Falle wird der Verschluss durch die Sperrflüssigkeit selbst gebildet.

Von dem ersten Verfahren wird im Allgemeinen nur selten Gebrauch gemacht, theils weil es überhaupt ein sehr umständliches ist, theils weil durch Evacuiren nicht einmal ein absolutes Vacuum hervorgebracht werden kann, und daher das einströmende Gas immer noch mit etwas atmosphärischer Luft gemengt bleibt. Dumas und Boussingault bedienten sich desselben bei ihrer Untersuchung über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, indem sie grofse mit luftdicht schliefsenden Hähnen versehene, zuvor möglichst luftleer gemachte Glasballons an den betreffenden Orten öffneten, so dass die umgebende Luft eindrang, und nach dem Verschliefsen des Hahns transportirt werden konnte. Ein diesem in gewisser Beziehung ähnliches Verfahren besteht darin, dass man eine nasse am offenen Ende mit einem Hahn luftdicht verbundene Ochsenblase, nachdem man durch Zusammendrücken mit der Hand die atmosphärische Luft ausgepresst hat, mit der Gasleitungsröhre des Entwickelungsapparates in Verbindung setzt. Durch gelinden Druck auf die Wände der so gefüllten Blase kann man alsdann das eingeschlossene Gas nach Belieben austreiben und zu beliebigen Zwecken verwenden. Statt der Blasen, welche immer nur ein kleines Gasvolumen fassen, hat man sich in neuerer Zeit mit Erfolg grofser leinener Säcke bedient, welche durch Ueberziehen mit Kautschuk (auf beiden Seiten) so luftdicht gemacht sind, dass man sie nachher mit Gewichten beschweren darf, ohne dass durch die Wände selbst eine erhebliche Menge Gas entweicht.

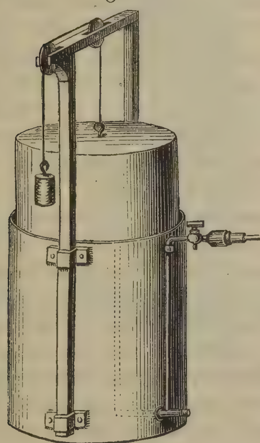
Das zweite Verfahren Gase aufzufangen, welches in der Verdrängung der atmosphärischen Luft durch das Gas selbst besteht, muss besonders da Anwendung finden, wo das Auffangen über Wasser oder Quecksilber wegen zu grofser Auflöslichkeit des Gases in der Sperrflüssigkeit oder gar wegen ihrer chemischen Verwandtschaften unmöglich ist. Hierzu eignen sich vorzüglich Gase von entweder hohem oder sehr niederem specifischen Gewichte. Man leitet nämlich die schwereren Gase, wie Chlor, Kohlensäure u. a. durch eine bis zum Boden der aufrecht stehenden Flasche reichende Gasleitungsröhre im möglichst raschen Strome zu, wobei die darin enthaltene Luft in dem Maafse aus dem Halse derselben abfliefst, als das schwerere Gas sich von unten herauf erhebt, bis zuletzt alle Luft ausgetrieben ist, was man beim Chlor an der Farbe, bei der Kohlensäure an dem Erlischen der Lichtflamme sehr leicht erkennt. Auf ähnliche Weise füllt man

ein Gefäfs mit Wasserstoff, indem man es umkehrt und das Ende der Gasleitungsröhre bis dicht unter den Boden führt. Man wird von dieser Art des Füllens noch besonders dann Gebrauch machen müssen, wenn es sich darum handelt, gröfsere Volumina Wasserstoff, Chlor etc. im möglichst trocknem Zustande rein zu erhalten.

Das Verfahren, die Gase über einer Flüssigkeit aufzufangen, ist bei weitem das gebräuchlichste und findet sowohl bei den chemischen Versuchen im Kleinen, wie auch bei den gröfseren technischen Operationen, namentlich bei der Leuchtgasfabrikation die ausgedehnteste Anwendung. Für kein Gas, welches über Wasser aufgefangen ist, gewährt übrigens letzteres als Sperrflüssigkeit für die Dauer einen sicheren Verschluss, da es immer eine rasche Diffusion der äufseren Luft und der eingeschlossenen Gasart gestattet. Man wählt daher zum Auffangen der Gase über Wasser, wenn sie längere Zeit aufbewahrt werden sollen, am liebsten enghalsige Flaschen, die man gleich nach dem Füllen noch unter Wasser verkorkt, und dann, den Hals unter Wasser getaucht, bis zum Gebrauch hinstellt. Ein noch sicherer Verschluss, sogar für Jahre, wird durch Verlacken des Korks erzielt.

Um gröfsere Gasvolumina, welche keine augenblickliche Verwendung finden, theils eine Zeitlang aufzubewahren, theils wie es häufig erforderlich ist, im constanten Strom ausströmen zu lassen, bedient man sich besonderer Gasbehälter, der sogenannten Gasometer, welche ihren Namen dem Umstande verdanken, dass man sie früher mit einer ihren cubischen Inhalt anzeigenden Scala versah, um die Menge des ein- oder austretenden Gases zu messen, eine Benennung, welche übrigens der gegenwärtigen Bestimmung dieser Apparate nicht mehr entspricht. Eine sehr einfache Vorrichtung dieser Art ist das Fig. 66 abgebildete Gasometer. Es besteht aus zwei, oben offenen, mit Boden versehenen cylindrischen Gefäfsen von lackirtem Blech oder Kupfer, einem weiteren aufrecht stehenden, und einem engeren, der mit dem Boden nach oben gekehrt in ersteren herabgelassen wird. Dicht über dem Boden des äufseren Behälters befindet sich eine Oeffnung, durch welche ein auswendig durch einen Hahn verschliefsbares gebogenes Rohr luftdicht nach innen geht, welches nahe unter dem Boden des inneren Cylinders mündet, sobald dieser seine tiefste Stellung erreicht hat. Der Apparat wird durch Eingiefsen von oben mit Wasser gefüllt, wobei die eingeschlossene Luft durch den geöffneten Hahn entweicht. Wenn man alsdann das offene nach aufsen gehende Röhrenstück mit dem Gasentwickelungsapparat verbindet, so wird sich allmälig der innere Cylinder in dem Maafse heben, als Gas in denselben eintritt. Zur Verminderung des Druckes ist damit noch ein sein Gewicht balancirendes Gegengewicht verbunden. Je nachdem dieses später verringert, oder entfernt, oder der Cylinder noch durch aufgelegte Gewichte beschwert wird, kann man das aufgefangene Gas aus dem wieder geöffneten Hahn mit verschiedener Geschwindigkeit austreten lassen. —

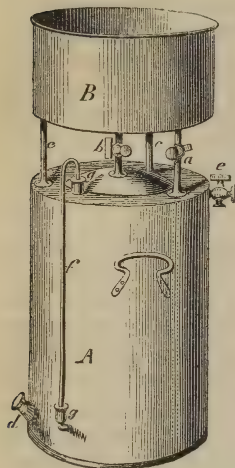
Fig. 66.



Dem vorigen sehr ähnlich ist das S. 372 beschriebene Gasometer, welches in den Gaswerken zum Auffangen des Leuchtgases benutzt wird; es unterscheidet sich von jenem im Wesentlichen nur dadurch, dass es statt einer zwei Gasleitungsröhren besitzt, von denen die eine das Gas zuführt, die andere dasselbe fortleitet.

Etwas complicirter, als beide, sind die in den chemischen Laboratorien gebräuchlichen Gasometer. Ein solcher Apparat, Fig. 67, besteht aus zwei metallenen, am besten aus Kupferblech verfertigten Cylindern, einem gröfseren *A* von etwa $1\frac{1}{2}$ Fufs Höhe und 1 Fufs Durchmesser, welcher oben und unten verschlossen ist, und einem kleineren oben offenen Cylinder *B* von $\frac{1}{2}$ Fufs Höhe, welcher durch die drei Stützen *c c a* getragen, auf ersterem ruht. Beide communiciren durch zwei mit Hähnen verschliefsbare Röhren *b* und *a*, deren erstere, welche in der Mitte der gewölbten Decke von *A* luftdicht befestigt ist, nicht weiter in den unteren Cylinder hinabreicht, während die Röhre *a* von dem Boden des Cylinders *B* durch die Decke bis nahe auf den Boden des unteren Behälters geht. Aufserdem befindet sich oben an der Seitenwand des letzteren eine durch den Hahn *e* verschliefsbare, kurze horizontale Röhre, welche zum Austreten des Gases bestimmt ist, ferner bei *d* dicht über dem Boden ein kurzes aufwärts gebogenes Röhrenstück von $\frac{3}{4}$ Zoll innerem Durchmesser, welches durch eine Schraube oder Kork wasserdicht verschlossen werden kann. Die an beiden Seiten offene Glasröhre *f*, welche in die mit dem Inneren des Gefäfses communicirenden Oeffnungen *gg* eingekittet ist, und in welcher das Wasser daher in demselben Maafse, wie im Cylinder, steigen und fallen muss, dient als Index des Wasserstandes oder des eingeschlossenen Gasvolumens. Um nun den Behälter *A* mit Wasser zu füllen, wird die Oeffnung bei *d* sorgfältig verschlossen; dagegen werden die Hähne *b*, *a* und *e* sämmtlich geöffnet. Wenn man alsdann Wasser in das obere Gefäfs eingiefst, so fliefst es durch die Röhren *b* und *a* in dem Maafse in das untere Gefäfs hinab, als die eingeschlossene Luft durch *e* — und theilweise auch durch *b* — entweicht. Nachdem auf diese Weise alle Luft aus *A* durch Wasser verdrängt ist, verschliefst man die oberen Hähne wieder und öffnet bei *d*, woraus begreiflicher Weise das Wasser von selbst nicht ausfliefsen kann. Durch diese Oeffnung wird das Ende der Gasleitungsröhre in den Behälter *A* eingeführt, der sich dann nach und nach mit Gas anfüllt, während das dadurch verdrängte Wasser gleichzeitig in demselben Maafse bei *d* austritt. Hat man hernach diese Oeffnung wieder verschlossen und den oberen Behälter mit Wasser angefüllt, so gelangt durch Oeffnen des Hahnes *a* das im unteren Reservoir eingeschlossene Gas unter den Druck einer Wassersäule, welche vom Niveau der im unteren Cylinder befindlichen Flüssigkeit bis zur Oberfläche des im oberen Gefäfse enthaltenen Wassers reicht. Wenn man daher den Hahn *e* öffnet, so muss hier das Gas mit einer jenem Drucke entsprechenden Geschwindigkeit ausströmen. Auch durch Oeffnen des Hahnes *b* kann man aus diesem Rohre Gas in ein mit Wasser gefülltes und in

Fig. 67.

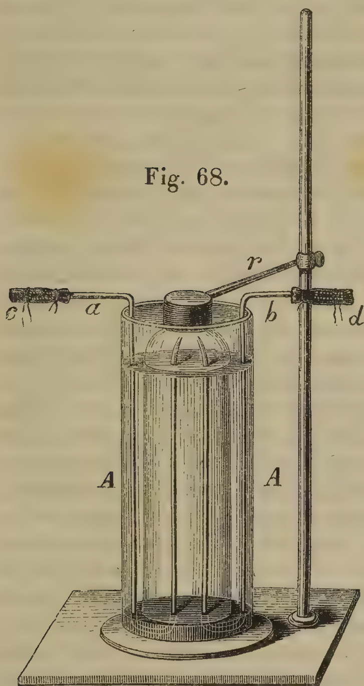


dem nun als pneumatische Wanne dienenden oberen Behälter umgekehrtes Gefäſs eintreten lassen.

Aehnlich construirte Gasometer werden auch aus Glas verfertigt, bei denen, wie sich von selbst versteht, das Wasserstandsrohr *f*, Fig. 67, überflüssig ist. Sie haben jedoch vor ersteren keinen andern Vorzug, als den der gröſseren Eleganz.

Bei chemischen Untersuchungen kommt man häufig in die Lage, kleinere Gasvolumina auffangen und für spätere Versuche aufbewahren zu müssen. Je mehr es dabei auf absolute Reinheit ankommt, desto weniger eignet sich dazu eins der beschriebenen Gasometer, weil Wasser als Sperrflüssigkeit immer nur einen unvollkommenen Schutz gegen die Verunreinigung mit atmosphärischer Luft gewährt. Bunsen bedient sich zu diesen Zwecken des Figur 68 abgebildeten, nach dem Princip des in den Gaswerken gebräuchlichen Gasometers construirten sehr einfachen Apparates, worin der Verschluss durch Quecksilber bewirkt wird, ohne dass dieses beim Füllen einen Druck ausübt, und welcher sich auſserdem noch dadurch sehr empfiehlt, dass ein Jeder leicht im Stande ist, sich ihn selbst zusammenzusetzen. Auf dem Boden des Glascylinders *AA* sind zwei *U*förmig gebogene Glasröhren in einer geschmolzenen Siegellackschicht so befestigt, dass die beiden rechtwinkelig nach auſsen gebogenen Theile sich dicht an die Glaswand anlegen, und mit den beiden anderen in der Mitte aufrecht stehenden Schenkeln in einer Ebene liegen. Ueber die beiden letzteren ist eine Glasglocke gestürzt, deren unteres offenes Ende auf der platten Fläche des Siegellacks ruht, während der obere geschlossene Theil bis dicht über die Mündungen der davon umschlossenen Gasleitungsröhren reicht.

Fig. 68.



Beim Füllen des Apparates mit Quecksilber ist Sorge zu tragen, dass an der Innenwand der Glocke keine Luftbläschen haften bleiben, die später das aufzufangende Gas verunreinigen würden. Dies lässt sich am besten dadurch vermeiden, dass man das Quecksilber durch einen mit langem engen Halse versehenen Trichter, der ganz auf den Boden des Cylinders hinabreicht, eingieſst, so dass es im continuirlichen Strome von unten zuflieſst, und sich mit spiegelblanker Fläche an die Glaswand anlegt. Nachdem er auf diese Weise bis zu $^3/_4$ seiner Höhe gefüllt ist, senkt man die nachher als Gasreservoir dienende Glocke langsam in das Quecksilber ein, wobei die eingeschlossene Luft durch die offenen Enden der Röhren *a* und *b* entweicht, und hält sie durch den

Arm *r* des Halters in ihrer tiefsten Stellung nieder. Das noch fehlende Quecksilber wird von aufsen vorsichtig nachgegossen, bis sein Niveau etwa $1/2$ Zoll unter die Mündungen der inneren Röhren hinaufreicht.

Um die beiden Gasleitungsröhren *a* und *b* nach Belieben zu schliefsen oder zu öffnen, bedient man sich anstatt des Verschlusses durch Hähne mit eben so grofser Sicherheit des von Bunsen in Vorschlag gebrachten Kautschukventils, nämlich einer Kautschukröhre, in deren Mitte ein kurzes bewegliches Stück eines massiven Glasstäbchens eingelegt wird, über welchem sich die Röhre nach Bedürfniss zusammenschnüren und nach Lösung der Schnur eben so leicht wieder öffnen lässt. Um nun das Gasometer zu füllen, setzt man die Röhre *a* durch ein derartiges Kautschukrohr mit dem Gasentwickelungsapparat in Verbindung und lässt das Gas eine Zeitlang durch das mit der Röhre *b* verbundene geöffnete Ventil *d* entweichen, bis man mit Sicherheit annehmen kann, dass alle im Apparate anfangs vorhandene Luft durch den Gasstrom vollständig ausgetrieben ist. Die Röhre *d* wird alsdann über dem Glasstabe fest zusammengeschnürt, so dass das zuströmende Gas nicht mehr entweichen kann, die Glocke durch langsames Hinaufschieben des sie niederhaltenden Armes *r* in dem Maafse, als sie sich mit Gas füllt, gehoben, und zuletzt, noch ehe sie ganz gefüllt ist, auch die Röhre *c* in der Mitte unterbunden. Die Communication des in der Glocke befindlichen Gases mit der äufseren Luft ist dadurch vollständig unterbrochen. Setzt man nun in die äufsere Mündung der Kautschukröhre *d* eine Gasleitungsröhre luftdicht ein, und öffnet das darin befindliche Ventil, so lässt sich durch behutsames Niederdrücken der Glocke eine beliebige Menge Gas daraus fortleiten und in andere Gefäfse überfüllen, wobei nur zu berücksichtigen ist, dass die ersten Gasblasen, welche noch von der in dem eingesetzten Rohre befindlichen atmosphärischen Luft enthalten, jedesmal frei in Luft austreten.

Das Auffangen der Gase zu eudiometrischen Zwecken bedarf einer ganz besonderen Sorgfalt, da es hier mehr als gewöhnlich auf absolute Reinheit derselben ankommt. In allen Fällen, wo es nicht gestattet ist, die zu untersuchenden Gase unmittelbar über Quecksilber im Eudiometer aufzufangen, sammelt man sie am liebsten in Glasröhren von 4 bis 6 Zoll Länge und $3/4$ Zoll Weite, welche ein zur eudiometrischen Analyse mehr als hinreichendes Volumen fassen, und sich zugleich in der Quecksilberwanne bequem ihres Inhaltes entleeren lassen. Wo das zu sammelnde Gas unter einem Drucke continuirlich ausströmt, verbindet man mehrere solcher an beiden Enden so weit ausgezogenen Glasröhren, dass sie sich hernach an diesen Stellen mit dem Löthrohr bequem abschmelzen lassen, unter einander durch Kautschukröhren, und lässt durch ein solches System das Gas so lange hindurchströmen, bis man die Gewissheit hat, dass alle zuvor darin enthaltene Luft ausgetrieben ist. Man schmilzt alsdann zuerst die Enden der beiden äufsersten Glasröhren mit dem Löthrohr ab, und trennt nachher auf dieselbe Weise auch die einzelnen Röhren von einander. Um zu verhindern, dass dabei das Glas an der erweichten Stelle sich ausblase, übergiefst man die Röhre kurz zuvor mit einigen Tropfen Aether, durch deren Verdunstung das eingeschlossene Gas so weit abgekühlt wird, dass das Glas beim Abschmelzen gewöhnlich nach innen zusammenfällt. Der so hervorgebrachte hermetische Verschluss ist der einzige, welcher die absolute Sicherheit gewährt, dass das eingeschlossene Gas noch nach Jahrhunderten dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie im Augenblicke des Verschliefsens; und er ist daher besonders in allen den

Fällen in Anwendung zu bringen, wo die aufgefangenen Gase weit zu transportiren sind, und dann erst spät zur Untersuchung verwandt werden. Jenes Verfahrens bediente sich Bunsen unter Anderem zum Auffangen der den Hohöfen entströmenden Gase, indem er eine aus mehreren zusammengeschraubten Stücken bestehende weite eiserne Röhre in den Ofen hinabsenkte, und das durch den vom Gebläse hervorgebrachten Luftdruck darin emporgetriebene Gas durch ein solches System von Glasröhren strömen liefs, welches vermittelst einer biegsamen Bleiröhre mit dem oberen Ende des eisernen Rohres verbunden war. Wenn der Druck allein nicht hinreicht, das Gas durch die engen Röhren hindurchzutreiben, so kann es leicht durch eine Luftpumpe, welche man mit dem entgegengesetzten Ende verbindet, aufgesogen werden. Um z. B. die in den Kohlengruben aus den Spalten häufig nur mit geringer Kraft ausströmenden Grubengase zu sammeln, verbindet man mehrere der beschriebenen durch Kautschukverbindungen unter sich communicirende Glasröhren einerseits mit einem weiten langen Rohr von Blei oder Glas, welches man soweit als möglich in die Spalte einführt, und andererseits mit einer Handluftpumpe, und lässt dann die letztere so lange wirken, bis man annehmen kann, dass alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist.

Gase, welche sich unter Wasser entwickeln, wie Sumpfgas, werden zum Zwecke eudiometrischer Versuche gleichfalls am zweckmäfsigsten an Ort und Stelle in Glasröhren von der angegebenen Dimension gesammelt. Die Glasröhre wird auf der einen Seite zugeschmolzen, auf der anderen Seite zur Dicke eines mäfsig weiten Trichterhalses ausgezogen, und der ausgezogene Theil durch eine Kautschokröhre mit dem Halse eines Trichters verbunden. Man füllt darauf den ganzen Apparat sorgfältig mit Wasser, kehrt ihn unter dem Wasser um und bringt den Trichter über die Stelle, wo die Gasblasen aufsteigen. Dem dabei häufig vorkommenden Uebelstande, dass die enge Oeffnung der ausgezogenen Glasröhre den Durchgang des Gases erschwert, lässt sich dadurch leicht abhelfen, dass man einen starken Claviersaitendraht unter dem Wasser einführt, und langsam darin auf- und abbewegt. Wenn die Glasröhre mit Gas gefüllt ist, so wird sie mit dem Trichter in einem Schälchen aus dem Wasser gehoben, wobei natürlich das aufgefangene Gas immer noch durch eine Wasserschicht abgesperrt bleibt, und oberhalb der Kautschukröhre mit dem Löthrohr abgeschmolzen. Dabei ist zu beobachten, dass das Niveau des Wassers im Trichter immer höher stehen muss, als aufsen, weil im entgegengesetzten Falle das Glas beim Zuschmelzen sich unfehlbar ausblasen würde. Bei Gasarten organischer Zusammensetzung, welche sich beim Erhitzen zersetzen oder gar bei einem Knallgasgemenge muss man natürlich auf den hermetischen Verschluss durch Zuschmelzen der Glasröhren verzichten. Man kann indessen einen ziemlich guten und für längere Zeit sicheren Verschluss dadurch zu Wege bringen, dass man das Kautschukrohr nach dem Füllen zwischen dem Trichter und der Röhre mit starker seidener Schnur fest unterbindet, dann unterhalb der Unterbindungsstelle durchschneidet und das Ende mit dem Kautschukverband in schmelzendes Wachs eintaucht. Die Erfahrung hat gelehrt, dass in einer auf diese Art verschlossenen Glasröhre ein Gas, welches ursprünglich sauerstofffrei war, bei sorgfältiger Aufbewahrung nach drei Jahren noch keine nachweisbare Menge atmosphärische Luft enthielt. *H. K.*

Gaslöthrohr s. Löthrohr.

Gasöl s. Kohlenwasserstoffe u. S. 359.

Gasometer s. Gase, Auffangen und Aufbewahren derselben.

Gaspipette s. Pipette.

Gaswanne s. Wanne, pneumatische.

Gattiren, ein besonders in der Metallurgie gebräuchlicher technischer Ausdruck, welcher das Untereinandermengen verschiedener Erz-Gattungen bedeutet. Eine solche, den meisten Erz-Schmelzprocessen vorausgehende mechanische Operation hat nicht allein den Zweck, die gattirte Erzmasse auf einen gewissen mittleren Metallgehalt zu bringen, sondern gewöhnlich auch die verschiedenen Gangarten, welche die Erze (im engeren Sinne) begleiten, in der Weise zu mengen, dass sie beim nachfolgenden Schmelzen zur Bildung einer Schlacke von erforderlicher Beschaffenheit beitragen. Aus diesem Grunde gattirt man quarzige (quarzführende) Erze mit Erzen, welche Gangarten von vorherrschend basischer Natur, wie Kalkspath, Braunspath, Schwerspath u. s. w. bei sich führen. (S. Schlacke und Zuschlag.) *Th. S.*

Gaucin syn. mit Glaucopicrin.

Gaultheriaöl. Seit wenigen Jahren kommt in dem Handel ein sehr wohlriechendes ätherisches Oel vor, welches den Namen *Wintergreen-Oil* führt. Es wurde in der Parfümerie, der Kupferstecherkunst und von den nordamerikanischen Pharmaceuten zum Aromatisiren der Syrupe benutzt. Das Oel wird gewonnen von einem in New-Yersey häufig wachsendem Strauche aus der Familie der *Ericeen*, der *Gaultheria procumbeus L.* (Kanadischer Thee); alle Theile der Pflanze scheinen es zu enthalten, namentlich aber die Blüthen; es ist in der Pflanze fertig gebildet, und kann mit Alkohol ausgezogen werden, erzeugt sich hingegen nicht durch Wasser aus den getrockneten und geruchlos gewordenen Blüthen.

Dasselbe Oel erhält man aus der Rinde von *Betula lenta* (*sweet birch, blair birch, cherry birch*), einem gleichfalls in Nordamerica einheimischen Baume, wenn man dieselbe mit Wasser destillirt. In dieser ist das Oel nicht fertig gebildet, es entsteht vielmehr durch Einwirkung eines Emulsin ähnlichen Stoffes auf einem, dem Amygdalin ähnlichen Körper, dem *Gaultherin* (s. d.). Das Oel der *Betula lenta* ist dem Gaultheriaöl gänzlich gleich, bis auf den Gehalt an sauerstofffreiem Oel, welches dieses, nicht aber jenes besitzt[1])

Das Oel ist farblos, wird jedoch an der Luft röthlich, welche Farbe es im Handel gewöhnlich zeigt; durch Destillation wird es wiederum entfärbt; sein specifisches Gewicht ist 1,173 und sein Siedepunkt 211° C. (Procter). Nach Cahours beginnt das Oel der Gaultheria bei 200° zu sieden, dabei geht eine kleine Menge eines sauerstoffreien Oels über, Gaultherilen, während der Siedepunkt fort-

---

[1]) Procter. Pharm. Centralb. 1844. 473.

während steigt, und endlich bei 220⁰ constant wird; nun destillirt die reine Verbindung, welche mit dem Oel der *Betula lenta* ganz identisch ist. Es besitzt dann ein spec. Gew. von 1,18. Schwerlöslich in Wasser, ertheilt es diesem Geruch und Geschmack; mit Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen; Geruch und Geschmack sind angenehm aromatisch, letzterer erwärmend. Die wässerige Lösung des Oels bringt mit Eisenoxydsalzen eine violette Färbung hervor, welche durch einen Ueberschuss des Oels sehr tief und reich wird.

Ist das Gaultherilen abgeschieden, so besteht das Oel nach den Analysen von Cahours aus $C_{16}H_8O_6$ oder

C_{16}	1200	63,16
H_8	100	5,26
O_6	600	31,58
	1900	100,00.

Das spec. Gew. des Dampfes ist gefunden zu 5,42. Berechnet nach einer Condensation auf 4 Vol. ist es gleich 5,25. Es ist isomerisch mit dem Anissäurehydrat, und kann wie diese Anisol geben (s. gaultheriasauren Baryt).

Destillirt man das Oel mit einem Ueberschuss an kaustischem Kali, so erhält man im Destillat Holzalkohol, in Wasser aufgelöst; der Rückstand besteht aus salicylsaurem Kali. Das Oel ist ein natürlicher zusammengesetzter Holzäther, den man künstlich von ganz denselben Eigenschaften und der nämlichen Zusammensetzung darstellen kann. Man destillirt 2 Thle. Salicylsäure mit 2 Thln. wasserfreiem Holzgeist und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure. Aus dem Destillat wird der Aether durch Chlorcalcium abgeschieden. Es besteht derselbe aus C_2H_3O, $C_{14}H_5O_5$ oder

Salicylsäure . .	84,87
Methyloxyd . .	15,13
	100,00.

Dieser Aether hat, wie die entsprechende Aethylverbindung die merkwürdige Eigenschaft, sich mit Basen zu Salzen zu verbinden, ohne dass das Methyloxyd sich dabei aussondert (s. gaultheriasaure Salze).

Wird Kalium in kleinen Portionen nach und nach zu dem Oel hinzugesetzt, so zerlegt sich dieses unter lebhafter Gasentwickelung und endlichem Erstarren, welches selbst durch Erhitzen bis auf 100⁰ nicht vermieden wird; endlich entzündet sich die Masse und verwandelt sich in eine schwarze Substanz.

Brom und Chlor wirken heftig auf das Oel ein. Brom in kleinen Mengen hinzugesetzt erzeugt damit unter lebhafter Erwärmung Bromwasserstoff, und die Masse erstarrt endlich beim Erkalten. Ist das Brom nicht im Ueberschuss hinzugekommen, so tauscht sich 1 Aeq. Wasserstoff gegen 1 Aeq. Brom aus, $C_{16}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_7}{Br}O_6$. Ist eine gröfsere Menge Brom hinzugesetzt worden, so treten 2 Aeq. Wasserstoff gegen 2 Aeq. Brom aus, $C_{16}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_6}{Br_2}O_6$.

Diese letztere Verbindung krystallisirt viel leichter als die erstere, und kann dadurch leicht von jener geschieden werden. Durch Abwaschen der erstarrten Masse mit kaltem Spiritus, Lösen in heifsem Alkohol und Eindampfen, erhält man zuerst die höhere und aus der Mutter-

lauge die niedere Bromverbindung. In beiden Bromverbindungen ist der Wasserstoff der Salicylsäure theilweise verdrängt, der des Methyloxyds ist unverändert, so dass die Verbindungen bestehen aus: $C_2H_3O, C_{14}{}^{H_4}_{Br}O_5$ und $C_2H_3O, C_{14}{}^{H_3}_{Br_2}O_5$.

Wird das Oel mit einem grofsen Ueberschusse an Brom bei höherer Temperatur und in directem Sonnenlicht behandelt, so tritt dennoch nicht mehr Brom hinein. Das bromsalicylsaure Methyloxyd bildet feine, seidenglänzende Krystalle von ätherischem Geruch, bei 55⁰ schmelzend, und darüber unverändert sublimirend; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Basen giebt es Salze, wie das Gaultheriaöl; mit Kali im Ueberschuss erhitzt, giebt es Holzalkohol und bromsalicylsaures Kali, aus dem durch Säuren Bromsalicylsäure ausgeschieden wird.

Durch Ammoniak wird die Verbindung allmälig aufgelöst, und ein bromhaltiges Amid gebildet, welches sich beim Sättigen des Ammoniaks in weifsen Flocken niederschlägt, die sich in Alkohol lösen, und daraus als Krystalle wieder erhalten werden. Bei der Destillation wird die zur Trockne eingedampfte Masse zerlegt, und es verdichtet sich in der Vorlage eine schwefelgelbe krystallisirte Verbindung, welche aus dem bromfreien Salicylamid besteht.

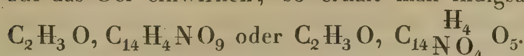
Die höhere Bromverbindung, das bibromsalicylsaure Methyloxyd, $C_2H_3O, C_{14}{}^{H_3}_{Br_2}O_5$, wird durch Einwirkung eines Ueberschusses von Brom auf das Oel erhalten. Sie krystallisirt beim Erkalten der alkoholischen Lösung in glänzenden Blättern; beim Verdunsten derselben in Prismen, welche bei einem Ueberschuss an Brom einen gelben Stich haben. Die Krystalle schmelzen bei 100⁰ und sublimiren bald darüber ohne Zersetzung. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol; gegen Basen verhalten sie sich wie die vorige Verbindung. Aehnlich, wie das Brom wirkt das Chlor, und bildet zwei ganz entsprechende Verbindungen: $C_2H_3O, C_{14}{}^{H_4}_{Cl}O_5$ und $C_2H_3O, C_{14}{}^{H_3}_{Cl_2}O_5$. Die erstere ist sehr schwer frei von unzerlegtem Gaultheriaöl zu bekommen; die zweite bildet sich auch bei grofsem Ueberschuss des Chlors und Einwirkung der Wärme und des Sonnenlichts. Sie stellt prismatische Nadeln dar, welche bei 100⁰ schmelzen und dabei sublimiren; ihr Verhalten ist das der entsprechenden Bromverbindung.

Jod löst das Gaultheriaöl ohne Zerlegung zu einer braunen Flüssigkeit auf; in der Wärme dampft es wieder daraus ab, ohne Jodwasserstoffsäure zu bilden. Hingegen entsteht die Jodverbindung, wenn man die Chlor- oder Bromverbindung mit Jodkalium destillirt; eben so bildet sich die Cyan- und Schwefelverbindung durch Einwirkung von Cyankalium oder Cyanquecksilber und Schwefelkalium. Die Schwefelverbindung stellt ein stinkendes, gelbes, erstarrendes Oel dar (Procter).

Lässt man in einer verschlossenen Flasche einige Tage lang Gaultheriaöl mit der fünf- bis sechsfachen Menge concentrirter Aetzammoniakflüssigkeit stehen, so zerlegt es sich, indem es sich langsam auflöst, und dabei bräunlich färbt. Beim Eindampfen bleibt ein bräunlicher, krystallisirter Rückstand, welcher bei der Destillation zuerst Ammoniak entweichen lässt, und dann als gelbes Oel übergeht, welches krystallinisch erstarrt; durch Umkrystallisiren in Alkohol wird

die Verbindung weifs erhalten. Bei der Einwirkung des Ammoniaks trennt sich der Holzäther von der Säure und es bildet sich Salicylamid (s. d.). $C_{14}H_5O_5, C_2H_3O + NH_3 = \underbrace{C_{14}H_5O_4, NH_2}_{\text{Salicylamid}} + \underbrace{C_2H_3O, HO}_{\text{Holzgeist.}}$

Lässt man rauchende Salpetersäure unter Abkühlung der Masse auf das Oel einwirken, so erhält man indigsaures Methyloxyd:



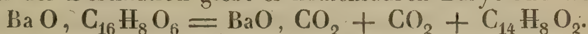
$$C_2H_3O, C_{14}H_4NO_9 \text{ oder } C_2H_3O, C_{14}{}^{H_4}_{NO_4}O_5.$$

Durch Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf das indigsaure Methyloxyd wird eine weitere Austretung des Wasserstoffs bewirkt, gegen Eintritt von NO_4; zuletzt entsteht Picrinsalpetersäure[1]). *Md.*

Gaultheriasäure identisch mit Gaultheriaöl.

Gaultheriasaure Salze. Das Gaultheriaöl verbindet sich ohne Zerlegung mit Basen, und bildet die eigenthümliche Klasse von Salzen, in denen die Säure durch den neutral zusammengesetzten Aether gebildet wird; in dieser Beziehung gleicht das Gaultheriaöl dem entsprechenden salicylsauren Aethyloxyde.

Gaultheriasaurer Baryt, $BaO, C_{16}H_8O_6$, bildet sich, wenn Gaultheriaöl in concentrirtes Barytwasser getropft wird. Das Salz schlägt sich sogleich flockig nieder; war die Lösung heifs, so krystallisirt beim Erkalten der Rest in Form glänzender weifser Blättchen heraus. Bei der Destillation giebt es kohlensauren Baryt und Anisol:



$$BaO, C_{16}H_8O_6 = BaO, CO_2 + CO_2 + C_{14}H_8O_2.$$

Gaultheriasaures Bleioxyd, weifses Pulver, welches erhalten wird durch Vermischen des Kalisalzes mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyde.

Gaultheriasaures Kali, $KO, C_{16}H_8O_6$. Es entsteht durch Vermischen einer von Kohlensäure freien Kalilösung von 1,45 specifischem Gewicht mit dem gleichen Volumen Wasser und einem kleinen Ueberschuss an Gaultheriaöl. Das Salz fällt in Gestalt perlmutterglänzender Blätter nieder. Diese werden auf ein Filtrum gebracht, mit wenigem und kaltem Wasser gewaschen, dann zwischen Fliefspapier gepresst, und in absolutem Alkohol gelöst, welcher das wenige anhängende kohlensaure Kali zurücklässt; die Lösung wird unter der Luftpumpe abgedampft, wobei das Salz in äufserst feinen, wie Asbest zusammengewebten Nadeln, anschiefst. Diese lösen sich leicht in Wasser, und aus der Lösung fällt das Gaultheriaöl unverändert nieder, wenn eine Säure hinzugesetzt wird. Feucht erhitzt, lässt das Salz Holzgeist entweichen, während salicylsaures Kali zurückbleibt. Das bei 120° im Vacuum getrocknete Salz besteht aus: $KO, C_{16}H_8O_6$

Bei 135° im Vacuum entweicht Wasser, vermuthlich unter Zerlegung des Salzes. Die Zusammensetzung, $KO, C_{16}H_7O_5 + \frac{1}{2}HO$, welche Cahours diesem Salze zuschreibt, ist wohl die des zerlegten.

Gaultheriasaures Kupferoxyd bildet sich beim Schütteln des Oels mit im Wasser aufgeschwemmten Kupferoxydhydrat; und schei-

---

1) Procter Journ. f. prakt. Chem. XXIX. 467. — Pharm. Centralb. 1844. 473. — Cahours Ann. de Chem. et de Phys. Ser. III. T. X. 327.

det sich aus als dichtes, schweres, grünes Pulver. Die Zinkoxydsalze werden weifs, die des Quecksilberoxyds hellgelb, die des Silberoxyds grau, die des Eisenoxyduls bläulichgrau gefällt, die des Eisenoxyds purpurroth gefärbt (Procter und Cahours).

Md.

Gaultherilen. Das rohe Gaultheriaöl enthält $^9/_{10}$ salicylsaures Methyloxyd, und $^1/_{10}$ eines sauerstofffreien Oels. Um dies abzuscheiden, mischt man das Oel mit Kalilauge und destillirt. Es geht ein Gemenge von Wasser, Holzgeist und Gaultherilen über. Durch Waschen mit Wasser und verdünnter Kalilauge, Behandeln mit Chlorcalcium und Destillation über Kalium wird das Oel rein erhalten. Es ist sodann farblos, sehr beweglich, angenehm, dem Pfefferöl ähnlich riechend. Bei 160° siedet es. Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe, harzartige Substanz.

Chlor und Brom wirken heftig auf das Oel ein; es entwickelt sich die entsprechende Wasserstoffsäure, und eine klebrige Masse bleibt zurück. Es besteht, wie das Terpentinöl aus: $C_{10}H_8$ oder

C_{10} . . .	750	88,23
H_8 . . .	100	11,77
	850	100,00.

Die Dichtigkeit des Dampfes ist gefunden zu 4,92 (Cahours), berechnet zu 4,699.

Md.

Gaultherin. Wenn die pulverisirte getrocknete Rinde von *Betula lenta* mit kaltem Alkohol von 95 % erschöpft wird, so giebt die ausgezogene Rinde mit Wasser kein Gaultheriaöl mehr. Wird die Tinctur abgedampft und der Rückstand mit Wasser behandelt, so tritt sofort der Geruch nach Gaultheriaöl ein; bei der Destillation erhält man eine Flüssigkeit, welche Eisenoxydsalze röthet.

Wird das alkoholische Extract mit Wasser ausgezogen, aus dem filtrirten wässrigen Auszuge, Gerbsäure, Zucker und Farbstoff durch Bleioxydhydrat entfernt, die filtrirte, fast farblose Flüssigkeit verdampft., der gummige Rückstand mit Alkohol von 97 % ausgezogen, und die Lösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen, so erhält man eine syrupartige Flüssigkeit, welche nicht krystallisirt. Aether zieht nichts aus derselben aus. Die Flüssigkeit, welche offenbar das Gaultherin enthält, ist von leicht bitterm Geschmack. Durch Verdunstung wird sie bis zur gummiartigen Trockne gebracht. Bei 150° C. erleidet die Masse noch keine Zersetzung, bei 200° wird sie schwarz; sie ist brennbar mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Bei trockner Destillation giebt sie ein dem Gaultheriaöle ähnliches Product. Concentrirte Schwefelsäure löst das Gaultherin mit rother Farbe, unter Entwickelung eines Geruchs nach Gaultheriaöl. Dies wird gebildet durch Destillation des Gaultherins mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Salpetersäure zerlegt die Substanz und bildet eine gelbe, krystallisirbare Verbindung. Ammoniak wirkt kaum darauf ein. Durch Binden an Bleioxyd wird das Gaultherin zerlegt. Es bildet sich hierbei Gaultherinsäure (s. d.), die sich durch Einwirkung fixer Alkalien auf das Gaultherin erzeugt. — Das Gaultherin ist in der *Betula lenta* offenbar die, das Oel durch Einwirkung eines emulsinähnlichen Kör-

pers erzeugende Substanz. Das Emulsin selbst konnte aus der Rinde nicht abgeschieden werden[1]. *Md.*

Gaultherinsäure. Kocht man das Gaultherin mit Barytwasser, und entfernt den Ueberschuss desselben durch Kohlensäure, filtrirt die Flüssigkeit und zersetzt sie vorsichtig durch Schwefelsäure, kocht die eingedampfte, syrupartige Masse mit kohlensaurem Bleioxyd, und zersetzt die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Eindampfen eine krystallisirte Verbindung, welche die Gaultherinsäure darstellt. Sie giebt unkrystallisirbare Salze; bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, Gaultheriaöl (Procter). *Md.*

Gaylussit, (Natro-Calcit — Gay-Lussacit). Dieses von Boussingault nach Gay-Lussac benannte Mineral hat die Zusammensetzung $NaO, CO_2 + CaO, CO_2 + 6 HO$. In gepulvertem Zustande mit Wasser übergossen, wird daraus nur eine geringe Menge kohlensaures Natron extrahirt; hat man es dagegen zuvor geglüht, so wird der ganze Gehalt an kohlensaurem Natron aufgelöst. Das Mineral ist durchsichtig bis durchscheinend, gewöhnlich etwas schmutzig gefärbt und zeigt eine starke doppelte Strahlenbrechung. Es besitzt Glasglanz, muschligen Bruch, ein specif. Gew. von 1,92 und eine Härte, welche zwischen der des Gypses und Kalkspathes liegt. Seine Krystallform ist monoklinoedrisch. Fundort: beim Dorfe Lagunella unfern der Stadt Merida in Columbien, woselbst es in einzelnen Krystallen in einem Thone angetroffen wird, der über ein Lager von kohlensaurem Natron ausgebreitet liegt. *Th. S.*

Gebirgsart. Die verschiedenen Arten der Gesteine, aus welchen die Erdrinde zusammengesetzt ist, nennt man Gebirgsarten. Obgleich sich dem Auge des Beobachters eine grofse Mannigfaltigkeit derselben darbietet, ist es doch nur ein verhältnissmäfsig sehr kleiner Kreis von Mineralien, aus welchem die Natur die näheren Bestandtheile dieser Gebirgsarten entnommen hat; Quarz, Feldspath, Glimmer, Hornblende, Augit und kohlensaurer Kalk bilden den bei weitem gröfsten Theil der Erdrinde. Gebirgsarten, welche nur aus einem Minerale bestehen, nennt man einfache; die, welche aus zwei oder mehreren zusammengesetzt sind, heifsen gemengte. Einfache Gebirgsarten sind z. B. Quarzfels, Kalkstein, Dolomit, Gyps, Steinsalz u. s. w.; zu den gemengten gehören Granit (Orthoklas, Quarz und Glimmer), Glimmerschiefer (Quarz und Glimmer), Syenit (Orthoklas und Hornblende), Diorit (Albit und Hornblende), Dolorit (Labrador und Augit), Gabbro (Labrador und Schillerspath) u. s. w. Zuweilen enthalten die gemengten Gebirgsarten aufser ihren wesentlichen Bestandtheilen auch noch zufällige (accessorische), nämlich solche, die nur stellenweise und in verhältnissmäfsig geringer Menge darin angetroffen werden, wie z. B. Granat, Turmalin, Magneteisen, Titaneisen u. s. w.

In Bezug auf ihre Structur theilt man die Gebirgsarten in lose, dichte, körnige, schieferige, breccienartige, mandelsteinartige und porphyrartige. Zu den losen Gebirgsarten rechnet man alle diejenigen, deren Theile entweder gar keinen Zusammenhalt oder doch einen so geringen besitzen, dass eine gewisse Plasticität ihrer Masse dadurch verursacht wird; ersteres ist z. B. bei den Sand-, letzteres bei

---

[1] S. Procter Pharm. Centralb. 1844. 474.

den Thonarten der Fall. Dichte Gebirgsarten haben eine wirklich oder anscheinend amorphe Masse, wie Kreide, Kalkstein, Quarzfels u. s. w. Die körnigen Gebirgsarten sind entweder krystallinisch körnig (Marmor, Granit u. s. w.) oder conglutinirt körnig (Sandstein, Conglomerate); die schieferigen entweder krystallinisch schieferig (Glimmerschiefer, Hornblendeschiefer) oder conglutinirt schieferig (Schieferthon, einige Thonschiefer u. s. w.). Die breccienartigen Gebirgsarten sind aus scharfkantigen Gesteinstrümmern zusammengekittet; die mandelsteinartigen enthalten zahlreiche Blasenräume, welche gewöhnlich mit gewissen Mineralien (Zeolithen, Kalkspath u. s. w.) ausgefüllt sind. Die porphyrartigen Gebirgsarten bestehen aus einer derben oder feinkörnig krystallinischen Grundmasse, in welcher sich einzelne grofse Krystalle oder krystallinische Körner ausgeschieden haben (Porphyr, porphyrartiger Granit, porphyrartiger Grünstein u. s. w.).

Die Gebirgsarten sind die Producte grofser chemischer und mechanischer Naturprocesse. Auf rein chemischem Wege entstanden besonders die körnig krystallinischen, porphyrartigen, mandelsteinartigen und zum Theil die schieferig krystallinischen und dichten. Derartige Gesteine constituiren die ältesten Gebirgs-Formationen (s. Formation), aber ihre Bildung setzte sich zum Theil auch während neuerer geologischer Perioden fort. Zerstörende Processe, gröfstentheils mechanischer Art, wirkten später auf diese chemischen Gebilde ein und veranlassten dadurch die Entstehung der conglutinirt körnigen, conglutinirt schieferigen, breccienartigen, losen und gewisser dichten Gesteine.

Die bei der Bildung der Gebirgsarten thätig gewesenen chemischen Natur-Processe machen einen Theil der Urgeschichte unseres Erdkörpers aus. Zwar kann es scheinen, als sey diese Geschichte für den Menschen in undurchdringliches Dunkel gehüllt, und als könne das, was er davon zu erkennen glaube, nur ein Spiel seiner Phantasie seyn; allein so ist es in der That nicht, denn 1) sind uns die Producte jener Schöpfungs-Processe überliefert, und 2) haben diese Processe selbst noch keinesweges alle und gänzlich zu wirken aufgehört. Eine Erkenntniss der genetischen Verhältnisse der Gebirgsarten beruht also zunächst auf einer genauen Erforschung der betreffenden, jetzt noch thätigen Natur-Processe und demnächst in dem Studium der geognostischen, petrographischen und chemisch-mineralogischen Charaktere der Gebirgsarten. Aus diesen Daten kann der Chemiker, bei vorsichtiger Anwendung der ihm aufserdem noch zu Gebote stehenden chemischen Erfahrungssätze, Schlüsse ziehen, welche die Urgeschichte der Erde theilweise zu enthüllen vermögen.

Auf dem angegebenen Wege ist man bereits dazu gelangt, die Gebirgsarten auch in Betreff ihrer Genesis mit einiger Sicherheit eintheilen zu können. Man unterscheidet in dieser Hinsicht plutonische, vulkanische, neptunische und metamorphische Gesteine. Die plutonischen und vulkanischen Gebirgsarten tragen unverkennbare Merkmale eines früher flüssigen oder doch breiartigen Zustandes an sich. Während wir jedoch einige der letzteren, die wir zum Theil als die Producte noch thätiger Vulkane auftreten sehen, durch künstliche Schmelz-Processe mehr oder weniger ähnlich nachzubilden im Stande sind, gelingt dies bei den plutonischen Gesteinen (Granit, Syenit, Diorit, Gabbro u. s. w.) durchaus nicht. Die Ursache hiervon liegt aller Wahrscheinlichkeit nach darin, dass 1) die plutonischen Gebirgsarten unter hoher Wasserbedeckung und dadurch veranlasstem starken Drucke geschmolzen wa-

ren, was bei den vulkanischen mehr oder weniger nicht der Fall war; ferner dass 2) die plutonischen Gebirgsarten auch unter solchem Drucke und zwar äufserst langsam erstarrten, was von den vulkanischen Gesteinen ebenfalls mehr oder weniger nicht angenommen werden kann; endlich aber, dass 3) die plutonischen Gebirgsarten eine andere durchschnittliche Zusammensetzung haben, nämlich besonders bedeutend kieselerdereicher sind als die vulkanischen (Basalt, Lava u. s. w.). Ueber die näheren genetischen Verhältnisse plutonischer Gebirgsarten s. Granit. Die neptunischen Gebirgsarten verdanken ihre Entstehung theils dem Absatze von chemisch gebildeten Niederschlägen, theils von mechanisch aufgeschwemmten Mineralpartikeln aus dem Wasser (s. Kalkstein, Sandstein). Was endlich die metamorphischen Gebirgsarten betrifft, so entstanden dieselben durch chemisch umbildende Processe aus den neptunischen (s. Gneus, Glimmerschiefer, Thonschiefer). *Th. S.*

Gebirgsformation s. Formation. S. 173.

Gebläse. Dass ein Luftstrom von gewisser Stärke das Feuer anfacht und die erhitzende Wirkung desselben vermehrt, ist eine der ältesten chemischen Erfahrungen, welche schon in frühester Zeit auf die Erfindung des Blasebalges leitete. Die ersten Blasebälge bestanden in einem aus einer Thierhaut (einem Balge) verfertigten Sacke, durch dessen abwechselnde Ausdehnung und Zusammendrückung man ein stofsweises Ausströmen der Luft bewirkte. Aus dieser sehr einfachen, aber auch höchst mangelhaften Vorrichtung entstanden später die vollkommneren ledernen, und noch später die hölzernen Balgengebläse, mit welchen und noch einigen anderen einfachen Gebläse-Vorrichtungen sich der Metallurg bis in die neuere Zeit begnügt hat. Bei den im grofsen Maafsstabe ausgeführten hüttenmännischen Processen haben jetzt die Kolbengebläse und zum Theil auch die Ventilatoren alle unvollkommneren Gebläse zu verdrängen angefangen.

Die gegenwärtig bei den metallurgischen und verwandten Processen in Anwendung stehenden Gebläse-Vorrichtungen lassen sich, nach der Art, auf welche sie das Einsaugen und Auspressen der Luft bewirken, in vier Abtheilungen bringen, nämlich in Balgengebläse (lederne und hölzerne), Kolbengebläse (Kasten- und Cylinder-Gebläse), Wassergebläse (unter anderen: Wassertrommelgebläse, Baader'sches Gebläse, Cagniardelle) und Ventilatoren oder Windradgebläse. Die Beschreibung der verschiedenen Gebläse, so wie die Angabe ihrer zweckmäfsigsten Construction und ihres Effectes, ist Gegenstand der Mechanik und hat überdies vorzugsweise nur Interesse für den Metallurgen, nicht aber für den Chemiker, welcher bei seinen im Kleinen ausgeführten Schmelzprocessen mit einem Balgengebläse ausreicht. (Näheres hierüber findet man in Karsten's System der Metallurgie, in dessen Handbuch der Eisenhüttenkunde und in Scheerer's Lehrbuch der Metallurgie.)

Man bedient sich der Gebläse vorzugsweise bei den Schachtöfen und den (als niedrige Schachtöfen zu betrachtenden) Heerdöfen. Die Wirkung, welche die in einen Schachtofen strömende, comprimirte Gebläseluft — der Wind — hinsichtlich des aus dem Brennmateriale entwickelten Wärme-Quantums und Wärme-Grades hervorbringt, besteht sowohl in einer Steigerung des ersteren als des letzteren.

Vermehrung der Wärmemenge durch die Gebläseluft. Das in einem Schachtofen zwischen der Beschickung aufgeschichtete Brennmaterial (Holzkohle oder Coak) würde, wenn kein lebhafter Luftstrom seine Verbrennung beförderte, gröſstentheils zu Kohlenoxyd verbrennen und dadurch eine bedeutend geringere Wärmemenge entwickeln, als bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure. Zwar kann selbst durch eine unausgesetzt und in beträchtlicher Menge zuströmende Gabläseluft nicht vermieden werden, dass in den höher liegenden Theilen des Schachtraumes — durch Berührung der Kohlensäure mit glühenden Kohlen — Kohlenoxyd gebildet wird, allein in dem unteren Theile des Schachtes, im eigentlichen Schmelzraume, wird unter solchen Umständen die Bildung dieses Gases entweder gar nicht oder doch nur in sehr vermindertem Maaſse stattfinden können, wodurch sich an diesem Orte annähernd die ganze Wärmemenge entwickelt, welche der in atmosphärischer Luft geschehenden Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure zukommt.

Erhöhung des Wärmegrades durch die Gebläseluft. In dem Schmelzraume eines Schachtofens würde diejenige Temperatur herrschen, welche die Theorie für die Verbrennung der dort befindlichen (zuvor bereits bis zu einem gewissen Grade erhitzten) Kohle ergiebt, wenn nicht gewisse, unausgesetzt wirkende Umstände die vollkommene Erreichung dieses Temperatur-Maximums verhinderten. Ganz in der Nähe der brennenden Oberfläche der Kohlen vermag sich der Einfluss dieser Umstände nicht geltend zu machen; hier wird wirklich die theoretisch gegebene Verbrennungs-Temperatur erreicht. Indem sich aber der heiſse Gasstrom der Verbrennungs-Producte (ein Gemenge von Kohlensäure und Stickstoff) weiter von der Oberfläche der Kohlen entfernt, erleidet derselbe örtliche Abkühlungen, welche eine Verminderung der mittleren Temperatur im Schmelzraume zur Folge haben. Diese Abkühlungen werden hauptsächlich verursacht 1) durch Wärmeableitung vermittelst der Ofenwände, 2) durch Erwärmung derjenigen Theile der ganzen Ofenfüllung (Holzkohle und Beschickung), welche jenes Temperatur-Maximum nicht erreicht haben, 3) durch Schmelzung der Beschickung — Uebergehen ihres festen Aggregatzustandes in den flüssigen — und damit verbundener Wärme-Absorption, 4) durch Umwandlung eines Theiles der gebildeten Kohlensäure in Kohlenoxyd und dadurch ebenfalls bewirkter Wärme-Absorption. Der Grad der Annäherung der mittleren Temperatur im Schmelzraume an das Temperatur-Maximum ist natürlich abhängig von dem Gröſsenverhältnisse, in welchem die durch Verbrennung der Kohle erzeugten und die durch die genannten Umstände verloren gehenden Wärmemengen zu einander stehen. Je gröſser das Quantum der heiſsen Gase ist, welches sich innerhalb einer gegebenen Zeit im Schmelzraume entwickelt, eine verhältnissmäſsig desto geringere Erniedrigung wird die ursprünglich hohe Temperatur dieser Gase erleiden; denn die Wärmeverluste können sich, wie man leicht einsieht, nicht in gleichem Verhältnisse mit der Gasentwickelung steigern. Dies heiſst mit anderen Worten: je mehr Kohlenpartikel innerhalb einer gegebenen Zeit im Schmelzraume verbrennen, desto höher wird die mittlere Temperatur in letzterem steigen. Nun bewirkt aber die comprimirte Gebläseluft, im Vergleich zu einer nicht comprimirten Luft, offenbar eine solche Vermehrung der brennenden Kohlenpartikel. Sie strömt nicht allein mit einer bedeutenden Geschwindigkeit, sondern auch mit einer gewissen Pressung auf die glühenden Kohlen, und ent-

zündet dieselben daher nicht blofs — wie nicht comprimirte Luft thun würde — unmittelbar an ihrer Oberfläche, sondern dringt zugleich in die poröse Masse derselben ein und umgiebt jedes Kohlenstück mit einer brennenden Schicht, deren Stärke von dem Grade der Wind-Compression bedingt wird.

Eine besondere Art von Gebläse-Vorrichtungen, deren man sich vorzugsweise bedient, um bei Schmelzungen im Kleinen sehr hohe Hitzegrade zu erzeugen, sind unter dem Artikel Löthrohr-Gebläse nachzusuchen. Hierher gehören z. B. die Gebläse von Newman, Marcet, Mitscherlich u. A. — *Th. S.*

Gebläseluft, erhitzte. Bereits im Jahre 1799 wurde in einer zu London herauskommenden wissenschaftlichen Zeitschrift[1]) angekündigt, der Admiralitäts-Physikus Seddler habe gefunden, dass durch Anwendung erhitzten Sauerstoffgases bei Löthrohrversuchen ein bedeutend höherer Hitzgrad erreicht werde, als durch Anwendung eines Sauerstoffgases von gewöhnlicher Temperatur. Diese interessante Beobachtung bewirkte jedoch keine weitere Verfolgung des hierdurch auf die Bahn gebrachten Gegenstandes. Im Jahre 1822 machte Leuchs in seinem Handbuche für Fabrikanten (Bd. 8, S. 388) den Vorschlag, die zu den Schmelzöfen verwendete Gebläseluft zu erwärmen und zugleich mit derselben eine Quantität Wasserdampf in die Oefen strömen zu lassen, wodurch die Hitze gesteigert und an Brennmaterial gespart werden sollte; allein auch dieser Vorschlag vermochte nicht die Aufmerksamkeit der Metallurgen und Chemiker auf einen so wichtigen Gegenstand zu leiten. Dies gelang erst Nielson, Director der Gasbeleuchtungs-Anstalt zu Glasgow, welcher sich im Jahre 1830 durch mehrfache Versuche von den sehr erheblichen Vortheilen überzeugte, welche die erhitzte Gebläseluft im Vergleich zur nicht erhitzten bei Schmelzprocessen gewährt. Im Verein mit Macintosh und Wilson setzte derselbe darauf diese Versuche im gröfsern Maafsstabe fort. Zuerst wendete man (beim Hohofen der Clyde-Eisenhütte, Glasgow) Luft von 93° C., dann von 138° C. und endlich von 322° C. an. Die erlangten Resultate waren so glänzend, dass die Kunde davon sich schnell durch England, Frankreich und Deutschland verbreitete; auf vielen Hüttenwerken dieser Länder wurden Lufterhitzungs-Apparate eingerichtet, und mit wenigen Ausnahmen fand man ihren Einfluss auf die Schmelz- (besonders Eisenhohofen-) Processe genügend bestätigt.

Wenn auch der Effect der erhitzten Gebläseluft in Bezug auf Brennmaterial-Ersparniss und andere Vortheile von manchen Seiten her etwas übertrieben dargestellt seyn dürfte, so ist derselbe doch jedenfalls weit bedeutender, als man ohne gründliche Untersuchung einzusehen vermag. Dass eine Gebläseluft, welche nur 200° — 300° C. wärmer ist als gewöhnliche atmosphärische Luft, die absolute Production eines Eisenhohofens (das während einer bestimmten Zeit ausgeschmolzene Roheisen-Quantum) um 30 — 50 Proc. vermehrt und aufserdem noch eine Brennmaterial-Ersparniss von 20 — 30 Proc. bewirkt, erscheint als ein mit seiner Ursache durchaus in keinem richtigen Verhältnisse stehender Effect. Dies hat denn auch zu mancherlei

---

[1]) Nicholson's Journ. of physic. sciences, Vol. 2.

Hypothesen über die Wirkung eines erhitzten Luftstromes auf die Verbrennung Veranlassung gegeben. In dem Folgenden wird jedoch gezeigt werden, dass sich der Effect der erhitzten Gebläseluft, bei genauer Erwägung aller damit im Zusammenhange stehenden Umstände, auf ganz ungezwungene Weise erklären lässt.

1) Bestimmung der Temperatur, welche bei der Verbrennung von zuvor bis auf τ^0 C. erhitzter Holzkohle (oder Coak) in atmosphärischer Luft von t^0 C. erzeugt wird. Bezeichnet man mit:

$a, b, c, \ldots$ die relativen Gewichtsmengen der verschiedenen brennbaren Stoffe, aus welchen ein Brennmaterial besteht,

$n, n', n'' \ldots$ die Anzahl der Sauerstoffatome, welche von je einem Atome der verschiedenen brennbaren Stoffe bei der Verbrennung aufgenommen werden,

$\alpha, \beta, \gamma \ldots$ die Atomgewichte dieser Stoffe, das Atomgewicht des Sauerstoffs = 1 gesetzt,

$s, s', s'' \ldots$ die Wärme-Capacitäten (specifische Wärme) der verbrannten Stoffe,

so ergiebt sich (s. Scheerer's Lehrb. d. Metall., Bd. 1, S. 149) der pyrometrische Wärme-Effect eines solchen Brennmaterials, d. h. der bei seiner Verbrennung in atmosphärischer Luft entwickelte Hitzgrad

$$P = \frac{3000\left[a\frac{n}{\alpha}+b\frac{n'}{\beta}+c\frac{n''}{\gamma}\ldots\right]}{\left[a\left(1+\frac{n}{\alpha}\right)s+b\left(1+\frac{n'}{\beta}\right)s'+c\left(1+\frac{n''}{\gamma}\right)s''+\ldots\right]+0{,}917\left[a\frac{n}{\alpha}+b\frac{n'}{\beta}+c\frac{n''}{\gamma}+\ldots\right]}$$

wobei sowohl die Temperatur der atmosphärischen Luft als die des Brennmaterials vor der Verbrennung = 0^0 angenommen ist. Für ein Brennmaterial, welches aus a Gewichtsheilen eines brennbaren Stoffes und b Gewichtstheilen Asche — deren specif. Wärme = 0,2 gesetzt werden kann — besteht, verändert sich diese Formel zu

$$P = \frac{3000 . a\frac{n}{\alpha}}{a\left(1+\frac{n}{\alpha}\right)s + b . 0{,}2 + 0{,}917 . a\frac{n}{\alpha}}.$$

Der Zähler dieses Bruches drückt den absoluten Wärme-Effect von a aus, d. h. er stellt die durch Verbrennung von a entwickelten Wärme-Einheiten dar; sein Nenner wird dagegen durch die mit den betreffenden Wärme-Capacitäten multiplicirten Gewichtsmengen der Verbrennungs-Producte gebildet, auf welche letzteren sich, im Verhältnisse der Wärme-Capacitäten, jene Wärme-Einheiten vertheilen, und dadurch die mittlere Temperatur der Verbrennungs-Producte, nämlich den pyrometrischen Wärme-Effect P hervorbringen. Ist der Körper $a+b$, dessen specifische Wärme mit s'' bezeichnet werden möge, bereits vor seiner Verbrennung bis auf τ^0 C. erwärmt, so wird diese ihm innewohnende Wärme dem entwickelten Hitzgrade P auf folgende Weise zu Gute kommen:

$$P = \frac{3000 . a\frac{n}{\alpha} + \tau\left(a+b\right)s''}{a\left(1+\frac{n}{\alpha}\right)s + b . s' + 0{,}917 . a\frac{n}{\alpha}}$$

Besitzt aber zugleich auch die zur Verbrennung dienende atmosphärische Luft eine Temperatur von t^0 C., so wird

$$P = \frac{3000 \cdot a\frac{n}{\alpha} + \tau(a+b)s'' + t\left(a\frac{n}{\alpha} \cdot 0{,}236 + 3{,}33 \cdot a\frac{n}{\alpha} \cdot 0{,}275\right)}{a\left(1+\frac{n}{\alpha}\right)s + b \cdot s' + 0{,}917 \cdot a\frac{n}{\alpha}}$$

in welchem Ausdrucke die specifische Wärme des Sauerstoffs = 0,236 und die des Stickstoffs = 0,275 gesetzt ist. Wird diese Formel auf Holzkohle — aus a Gewichtstheilen Kohlenstoff und b Gewthln. Asche bestehend — bezogen, so wird für diesen Fall $n = 2$, $\alpha = 0{,}75$, $s = 0221$, $s' = 0{,}2$ und $s'' = 0{,}2415$ (nach Regnault) und es ergiebt sich:

$$P = \frac{8000 \cdot a + 0{,}2415 \cdot \tau(a+b) + 3{,}075 \cdot t \cdot a}{3{,}255 \cdot a + 0{,}2 \cdot b} \qquad (I)$$

Dieser Ausdruck genügt der aufgestellten Forderung, indem man daraus für eine Holzkohle von bekanntem Aschengehalte und bekannter Temperatur τ den Hitzgrad P berechnen kann, welchen dieselbe bei ihrer Verbrennung in t^0 C. warmer atmosphärischer Luft entwickelt. Für 0^0 warme Holzkohle mit 3 Proc. Asche, welche in Luft von 0^0 verbrennt wird $P = 2453^0$ C.

2) Bestimmung des Temperatur-Maximums in einem Hohofen. Alle Kohlen, welche in einem Hohofen von der Gicht bis zu dem in der Nähe der Form befindlichen heifsesten Orte niedergegangen sind, haben natürlich auf diesem Wege — sowohl durch ihre theilweise Verbrennung, wie auch durch Berührung mit dem aufsteigenden heifsen Gasstrome — bereits einen bedeutenden Hitzgrad erlangt, noch ehe ihre Verbrennung am heifsesten Orte fortgesetzt und beendigt wird. Wir wollen annehmen, dieser Hitzgrad sei τ^0, so wird durch Verbrennung so stark erhitzter Holzkohlen die Temperatur P (Formel I) erzeugt werden. Der auf solche Weise gebildete P^0 heifse Gasstrom wird aber einen Theil der noch unverbrannten Kohlen bis annähernd P^0 erhitzen, und die Verbrennung dieser etwa P^0 heifsen Kohlen wird zur Entstehung einer noch höheren Temperatur als P — die wir mit P_1 bezeichnen wollen — Veranlassung geben. Hierdurch werden wieder Kohlen bis P_1^0 erhitzt, deren Verbrennung eine noch höhere Temperatur P_2 zur Folge hat, und so fort. Indem also die verbrennenden Kohlen stets schon vor ihrer Verbrennung annähernd die durch die kurz zuvor verbrannten Kohlen erzeugte Temperatur angenommen haben, so folgt hieraus, dass entweder eine Temperatur-Steigerung ins Unendliche stattfinden, oder dass die Möglichkeit dazu vorhanden seyn müsse: dass die Kohlen zuletzt einen Hitzgrad Pn erreichen, welcher durch ihre Verbrennung nicht mehr gesteigert werden kann. Diese Möglichkeit ist nun in der That durch die Formel (I) sehr deutlich ausgesprochen, indem nichts im Wege steht, dass darin $\tau = P$ werden könne. Noch deutlicher sieht man dies ein, wenn man jene Formel umsetzt zu

$$P = \frac{8000 \cdot a + 3{,}075 \cdot t \cdot a}{3{,}255 \cdot a + 0{,}2 \cdot b} + \tau \frac{0{,}2415\,(a+b)}{3{,}255 \cdot a + 0{,}2 \cdot b}$$

oder sie allgemein ausgedrückt durch

$$P = C + F(\tau)$$

d. h. der Temperaturgrad P ist gleich der Summe einer constanten

Zahl C und einer von τ abhängigen Function $F_{(\tau)}$. Jeder Wachsthum von τ selbst hat, wie man sich leicht überzeugt, einen geringeren absoluten Wachsthum der Function τ zur Folge, und folglich muss es eine Grenze geben, C sey so grofs es wolle, wo $C + F_{(\tau)} = \tau$ wird, oder $P = \tau$, d. h. wo die Temperatur der durch Verbrennung von Holzkohle — oder irgend eines anderen Körpers — entwickelten Gase genau eben so grofs wird, als die Temperatur dieser Kohle oder dieses Körpers bereits *vor* der Verbrennung war. Setzt man also in Formel (I) $\tau = P$ und entwickelt nach P, so erhält man

$$P = \frac{8000 . a + 3{,}075 . t . a}{3{,}255 . a + 0{,}2 . b - 0{,}2415 (a + b)} \qquad (II)$$

nämlich das Temperatur-Maximum, welches durch Verbrennung von Holzkohlen mittelst t^0 C. warmer atmosphärischer Luft unter den günstigsten Umständen in einem Hohofen zu erreichen möglich ist. Nehmen wir den Aschengehalt der Holzkohlen zu 3 Proc. an, so wird $a = 0{,}97$ und $b = 0{,}03$, und es ergiebt sich für die Verbrennung solcher Kohle in einem Hohofen mittelst Gebläseluft von 0^0

$$P = 2656^0 \text{ C.}$$

Wird dagegen Gebläseluft von z. B. 300^0 C. angewandt, also $t = 300$ gesetzt, so erhält man

$$P = 2962^0 \text{ C.}$$

Das Temperatur-Maximum ist in diesem Falle also um 306^0 C. erhöht worden[1]).

3) Bestimmung des Schmelz-Effectes einer zum Hohofenbetriebe angewandten, bis zu t^0 C. erhitzten Gebläseluft, im Vergleich zu dem einer Gebläseluft von gewöhnlicher Temperatur. Der heifseste Ort in einem Hohofen, welcher wahrscheinlich nur einen so geringen Raum einnimmt, dass wir ihn bei den folgenden Betrachtungen als Punkt annehmen können, kann bei Anwendung einer Gebläseluft von 0^0, wie so eben nachgewiesen wurde, einen Hitzgrad von 2656^0 C. erreichen. Von diefem heifsesten Punkte aus wird die Temperatur im Schachtraume nach allen Richtungen hin abnehmen; doch wird das Eisen noch an jeder Stelle schmelzen, wo eine 1600^0 C. übersteigende Temperatur herrscht[2]). Der eigentliche Schmelzraum eines Hohofens wird also durch eine Grenzzone von 1600^0 C. umschlossen seyn; und innerhalb dieser Grenzzone wird die Temperatur in allen centrischen Richtungen bis höchstens zu 2656^0 C. wachsen. Es kommt nun darauf an zu ermitteln, welche Veränderung dieser Verhältnisse eintreten wird, wenn man, anstatt

---

[1]) Aus den hier gegebenen Erläuterungen über das Temperatur-Maximum, so wie aus der Formel (II) lässt sich zugleich der überraschende Schluss ziehen: dass ein bis über eine gewisse Grenze hinaus erhitzter Körper durch Verbrennung seine Temperatur *verringern* muss. Für Holzkohle mit 3 Proc. Asche, welche in atmosphärischer Luft von 0^0 verbrennt, ist diese Grenze natürlich das gefundene Temperatur-Maximum, nämlich 2656^0 C. Verbrennt man z. B. Holzkohle, welche vor der Verbrennung bis zu 3000^0 C. erhitzt war, so ist die dabei entwickelte Temperatur nach Formel (I) $= 2682^0$ C.; also sind die gasförmigen Verbrennungs-Producte in diesem Falle 218^0 C. weniger heifs, als es die Kohle vor der Verbrennung war. —

[2]) Die Schmelzpunkte der verschiedenen Roheisensorten liegen etwa zwischen 1500^0 und 1700^0 C.

Gebläseluft von 0^0, eine solche von t^0 C. anwendet. Solchenfalls wird, 1) der heißeste Punkt — nach der Formel (*II*), für Holzkohlen mit 3 Proc. Asche — eine Temperatur von $P_1 = 2656^0 + 1{,}021 . t^0$ erreichen; 2) der Schmelzraum sich erweitern, und zwar — unter der Voraussetzung, dass die Temperatur rings um den heißesten Punkt in einer einfachen arithmetischen Reihe abnimmt — in dem Verhältnisse von $(2656 - 1600)^3 : (P_1 - 1600)^3 = 1056^3 : (1056 + 1{,}021 . t)^3 = 1 : (1 + 0{,}000967 . t)^3$; 3) die mittlere Temperatur des Schmelzraumes zunehmen, und zwar unter derselben Voraussetzung in dem Verhältnisse von $(2656 + 1600) : (P_1 + 1600) = 1 : (1 + 0{,}000240 . t)$. Der Schmelz-Effect, welcher durch die in gleichen Zeiten und mit gleichen Brennmaterialmengen ausgeschmolzenen Roheisen-Quantitäten gemessen wird, muss sich aber bei Anwendung 0^0 warmer, und bei Anwendung t^0 warmer Gebläseluft verhalten 1) wie die cubischen Inhalte der betreffenden Schmelzräume, und 2) wie die mittleren Temperaturen derselben. Letzteres muss wenigstens annähernd deshalb der Fall seyn, weil die Schmelzung des Roheisens bei einer höheren Temperatur schneller vor sich gehen wird, als bei einer niederen. Setzen wir den bei Anwendung von 0^0 warmer Gebläseluft stattfindenden Schmelz-Effect $= 1$, und bezeichnen wir den durch t^0 warmen Gebläseluft bewirkten Schmelz-Effect mit E, so muss sich also verhalten

$$1 : E = 1 : (1 + 0{,}000240 . t)(1 + 0{,}000967 . t)^3$$

aus welcher Proportion sich ergiebt

$$E = (1 + 0{,}000240 . t)\,(1 + 0{,}000967 . t)^3 \qquad (III)$$

In Betreff der Anwendung dieses allgemeinen Ausdruckes, durch dessen Auffindung die in Rede stehende Aufgabe gelöst ist, sind folgende Bemerkungen zu berücksichtigen:

Man benutzt die effectvermehrende Eigenschaft der erhitzten Gebläseluft niemals auf die Weise, dass man dasselbe Brennmaterial-Quantum beibehält, welches bei Anwendung kalten Windes erfordert wurde, und dass man dadurch die absolute Production direct bis zu einem solchen Grade erhöht, wie die Formel (*III*) angiebt; sondern man zieht es vor, jenes Brennmaterial-Quantum mehr oder weniger zu vermindern, zuweilen selbst in dem Maaße, dass dadurch die Production beinahe wieder zu 1, d. h. zu der bei kaltem Winde erhaltenen Production zurückgeführt wird. Bei den meisten Hohöfen hat man es jedoch so eingerichtet, dass man sowohl die Production erhöht, als auch an Brennmaterial erspart. Will man also unter solchen Umständen den wahren Effect der erhitzten Gebläseluft ermitteln, so muss man natürlich nicht bloß auf die vermehrte Production, sondern auch auf die Brennmaterial-Ersparniss Rücksicht nehmen. Dies geschieht auf folgende Weise. Angenommen, ein Hohofen habe durch Anwendung heißer Luft eine $1\frac{1}{2}$mal so große absolute Production als früher erlangt, und die zugleich eingetretene Ersparniss an Brennmaterial betrüge $\frac{1}{4}$, d. h. 25 Proc. von dem bei kalter Luft verbrauchten Brennmaterial-Quantum; wie groß würde der wahre Schmelz-Effect des heißen Windes in diesem Falle seyn? Hätte man bei kalter Luft nur $\frac{3}{4}$ des eigentlich erforderlichen Brennmaterials angewandt, so würde die absolute Production natürlich auch nur etwa $\frac{3}{4}$ von der früher erhaltenen gewesen seyn. Da man aber durch Anwendung erhitzter Gebläseluft unter diesen Umständen eine Production erreicht, welche

$= 1\frac{1}{2}$ der früheren ist, so ergiebt sich, dass der Effect des heifsen Windes in diesem Falle eigentlich $\frac{1\frac{1}{2}}{\frac{3}{4}} = 2$ beträgt. Bezeichnet man daher mit b die Ersparung an Brennmaterial (das bei Anwendung kalter Luft verbrauchte Quantum $= 1$ gesetzt), und mit c den Coefficienten, welcher den zugleich erfolgten Productions-Anwachs ausdrückt, so hat man:

$$E = \frac{c}{1 - b} \qquad (IV)$$

Erst mit Hülfe dieses Ausdruckes ist man im Stande zu untersuchen, ob die nach Formel (*III*) berechneten Effecte mit den erfahrungsmäfsigen übereinstimmen.

Walter de St. Ange und le Blanc geben in ihrem bekannten Werke über den Eisenhüttenbetrieb an, dass man bei allen englischen und schottischen Hohöfen, wo man bis zu etwa 322° C. (dem Schmelzpunkte des Bleies) erwärmte Gebläseluft angewendet hat, folgende Durchschnitts-Resultate erhielt: 1) Vermehrung der absoluten Production um 50 Proc., und 2) Ersparung an Brennmaterial von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{2}{5}$, im Durchschnitt also von 0,366 des früher verbrauchten Quantums. Der erfahrungsmäfsige Effect ist also hier nach Formel (*IV*) $=$ 2,36 gewesen, und der nach der Formel (*III*) berechnete $=$ 2,42.

Auf dem Eisenwerke Saigerhütte in Rheinpreufsen hat man, durch Anwendung einer bis auf 210° C. erwärmten Luft, 16 Proc. Kohlen gespart und die Production um 57 Proc. vermehrt. Der erfahrungsmäfsige Effect war also $=$ 1,87; der berechnete ist $=$ 1,83.

Anf dem Hüttenwerke Brefven in Schweden hat man eine erwärmte Gebläseluft von durchschnittlich 145° C. angewandt. Man sparte hierdurch etwa 19 Proc. Kohlen und steigerte die Production um 13,87 Proc Wirklicher Effect $=$ 1,41; berechneter Effect $=$ 1,53.

Auf dem Hüttenwerke Åker in Schweden hatte der angewandte warme Wind eine Temperatur von 100° C., und man erreichte hierdurch eine Kohlenersparniss von ungefähr 20 Proc., ohne jedoch eine Vermehrung der Production zu erhalten. Der wirkliche Effect $=$ 1,25; der berechnete $=$ 1,36.

Auf dem Hüttenwerke Morgenröthe in Sachsen hatte die erwärmte Luft eine Temperatur von 250° C. Man ersparte 23,28 Proc. Kohlen und vermehrte die Production um 29 Proc. Wirklicher Effect $=$ 1,69; berechneter Effect $=$ 2,02.

Dass der berechnete Effect, wie aus den angeführten Beispielen zu ersehen, fast stets etwas gröfser ausfällt als der erfahrungsmäfsige, kann seinen Grund in verschiedenen Umständen haben, unter denen jedenfalls der folgende eine Rolle spielt. Die Temperatur der erhitzten Gebläseluft wird bekanntlich durch ein an der Windleitung angebrachtes Thermometer gemessen, wodurch man denjenigen Wärmegrad erhält, welchen die Gebläseluft in ihrem comprimirten Zustande besitzt. In dem Momente aber, wo dieselbe aus der Düse strömt, dehnt sie sich aus, und bindet dadurch einen Theil der zuvor in ihr freien Wärme. Die erhitzte Gebläseluft gelangt also stets mit einem geringeren Hitzgrade in den Ofen als der, welcher durch das Thermometer in der Windleitung angegeben wird. Wieviel diese Temperatur-Verminderung für

einen gegebenen Compressionsgrad der Luft beträgt, lässt sich nach den bis jetzt hierüber vorhandenen Daten nicht mit völliger Genauigkeit bestimmen; inzwischen kann man doch daraus ersehen, dass die Vernachlässigung dieser Correction bei hohen Windpressungen nicht ganz unbedeutend ist. Bezeichnet man nämlich mit

B. den Barometerstand,
M. den Manometerstand; (s. Manometer)
t. die Temperatur der erhitzten Gebläseluft (in der Windleitung, nahe der Düse),
n. den Coefficienten für die Luftausdehnung, = 0,003665,
x. die Temperatur, welche eine Folge der Compression der Gebläseluft ist,
y. diejenige Temperatur, bis zu welcher die $(t-x)^0$ heifse Gebläseluft abgekühlt werden muss, um ein eben so grofses Volum zu erhalten, als dieselbe vermittelst der Compression durch das Gebläse besitzt, den Einfluss der Temperaturerhöhung x in Abrechnung gebracht,
ψ. einen Coefficienten, welcher anzeigt, der wievielte Theil x von der Temperatur-Differenz $(t-x)-y$ ist,

so ergeben sich die Gleichungen:

$$\frac{B(1+nt)}{(B+M)(1+n[t-x])} = \frac{1+ny}{1+n(t-x)}$$
$$\psi([t-x]-y) = x$$

durch deren Entwickelung nach x, bei späterer Einführung des Werthes von n, man findet:

$$x = (272{,}85+t)\,\frac{\psi}{\psi+1}\cdot\frac{M}{B+M}$$

Den Werth von ψ kennt man nicht genau. Nach Versuchen von Dulong ergiebt er sich zu 0,421. Für eine 322° C. heifse Gebläseluft würde hiernach, zufolge unserer Formel, x = nahe 17° C. in Anschlag zu bringen seyn, wenn wir 28″ Barometer- und 3″ (Quecksilber) Manometerstand annehmen. Die in den Ofenraum einströmende Gebläseluft hat also in diesem Falle eigentlich nur eine Temperatur von 322° — 17° = 305° C. Hieraus findet man ihren Schmelz-Effect nach Formel (*III*) = 2,33, während sich derselbe in dem vorhin angeführten Beispiele (von den englischen und schottischen Hohöfen nach Walter de St. Ange und le Blanc) durch Rechnung = 2,42, erfahrungsmäfsig aber = 3,36 ergab.

Durch die hier entwickelte Theorie dürfte es in hohem Grade wahrscheinlich gemacht seyn: dass der gröfsere Schmelz-Effect, den die erwärmte Gebläseluft, im Vergleich zur kalten, auf den Hohofenprocess ausübt, in genügender Art durch die gröfsere Wärmemenge erklärt werden kann, welche durch sie in den Ofenraum gebracht wird.

Die chemische Wirkung der erhitzten Gebläseluft auf das bei ihrer Anwendung producirte Roheisen ist, unter gewissen Umständen, nicht durchaus günstig zu nennen. Es hat sich herausgestellt, dass solches Roheisen 1) sehr graphitreich ist, 2) eine beträchtlichere Menge an Erdbasen (Aluminium, Calcium, Silicium) und vielleicht auch an anderen Verunreinigungen enthält, als das bei kaltem Winde erblasene. Beides kann nur eine Folge der gesteigerten Temperatur im Ofenraume

seyn. Es ist aber oben gezeigt worden, dass man diese Steigerung, bei einer und derselben erhitzten Gebläseluft, durch Abbrechen an Brennmaterial sehr zu beschränken vermag. Man kann ein solches Brennmaterial-Quantum anwenden, dass die absolute Roheisen-Production nicht gröfser ausfällt, als sie bei kalter Gebläseluft war. In diesem Falle wird die Temperatur im Ofenraume nicht erhöht werden, folglich auch die schädliche chemische Wirkung des heifsen Windes nicht eintreten können. Wo es sich jedoch mehr um Erhöhung der absoluten Production als um Brennmaterial-Ersparniss handelt, kann man sich dieses Mittels natürlich nicht im vollen Maafse bedienen.

Th. S.

Geddagummi, *Gummi-Gedda* — nennt man eine Sorte des arabischen Gummi, welche dem Senegalgummi im Aeufsern sehr ähnlich ist, sich langsam und nicht ganz vollständig in Wasser löst, und sich dadurch auszeichnet, dass sie aus der Luft Wasser anzieht und dadurch zähe und schwer pulverisirbar wird.

Schn.

Gediegen Man findet die Metalle in der Natur theils mit anderen Stoffen zu chemischen Verbindungen vereint, theils im gediegenen — unverbundenen — Zustande. Einige Metalle, besonders Gold und Platin, kommen fast ausschliefslich gediegen vor, andere werden nur in seltneren Fällen in solchem Zustande angetroffen. Bis jetzt ist es von folgenden Metallen bekannt, dass sie gediegen vorkommen: Antimon, Arsenik, Blei, Eisen, Gold, Iridium, Kupfer, Palladium, Platin, Quecksilber, Selen, Silber, Tellur und Wismuth. — Gediegen Antimon. Pflegt durch kleine Quantitäten Silber, Eisen oder Arsenik verunreinigt zu seyn. Krystallinisch körnige Massen; zuweilen sehr feinkörnig, derb erscheinend. Tritt häufig in nierenförmigen bis kugeligen Gestalten, mit krummschaliger Zusammensetzung auf. Zinnweifs, meist graulich oder gelblich angelaufen. Metallglanz. Härte: zwischen Kalkspath und Flussspath. Specif. Gewicht 6,6 — 6,7. Wenig spröde, nicht dehnbar. Spaltbar nach den Flächen eines stumpfen Rhomboëders von 170° 15′ Scheitelkanten. Findet sich besonders auf Erzgängen im Gneuse (Allemont in der Dauphinée; Sala in Schweden), im Thonschiefer (Andreasberg) und in der Grauwacke (Przibram). — Gediegen Arsenik. In Massen von ganz ähnlicher Structur und Gestaltung wie gediegen Antimon. Auch in der Farbe letzterem sehr ähnlich; die des gediegenen Arseniks hat einen Stich in's Bleigraue. Läuft sehr leicht an, indem es sich mit einer grauschwarzen Schicht von Arseniksuboxyd bedeckt. In der Härte weicht es ebenfalls nicht erheblich vom gediegenen Antimon ab. Specif. Gew. 5,7 — 6,0. Spröde. Nach Breithaupt ist seine Krystallform ein Rhomboëder von 114° 26′ Scheitelkanten. Durch sein charakteristisches Verhalten vor dem Löthrohre kann es leicht vom Antimon unterschieden werden, wobei jedoch zu berücksichtigen, dass es nicht selten gröfsere oder geringere Mengen des letzteren (auch von Silber) bei sich führt. Unter ganz ähnlichen geognostischen Verhältnissen wie gediegen Antimon, aber ungleich häufiger vorkommend. — Gediegen Blei. Undeutlich krystallinisch; draht- und haarförmige, ästige und dendritische Massen; auch in dünnen Häuten und kleinen kugeligen Partien. Farbe die des reinen Bleies, gewöhnlich aber durch Anlaufen dunkler gefärbt. Härte: zwischen Talk und Steinsalz. Specif. Gewicht = 11,0 — 11,5. Soll angeblich in undeutlich ausgebildeten Krystallen

angetroffen worden seyn, welche eine Combination des Würfels und Octaëders zeigen. Ist bisher nur an wenigen Orten und in sehr geringer Menge gefunden worden, so dass sein wirkliches Vorkommen lange Zeit Zweifeln unterlag. Sehr interessant ist das Auftreten kleiner Bleikügelchen im Bleiglanze von Alston in Cumberland, so wie zarter Blättchen dieses Metalles im Bleiglanze aus der Gegend des Anglaise river, Ohio. Diese Blättchen liegen parallel den Spaltungsflächen des Bleiglanzes. Auch in den Blasenräumen vulkanischer Gesteine (Insel Madeira) und in den Blasenräumen von Porphyr (Schlesien) hat man es gefunden. — Gediegen Eisen. Das gediegene Eisen ist theils tellurisches (irdisches), theils meteorisches (s. Meteor-Eisen). Das tellurische gediegene Eisen ist eine grofse mineralogische Seltenheit. Mit Gewissheit dürfte bisher nur sein Vorkommen in Nord-Amerika dargethan seyn. Hier fand es Barral im Jahre 1826 im Canaan-Gebirge bei South-Meetinghouse in Connecticut [1]). Es bildete daselbst eine 2 Zoll mächtige Lage (Platte) im Glimmerschiefer; zwischen den Lamellen, in welche es getheilt war, befanden sich Graphitblättchen, und in seiner Masse zeigte sich eingesprengter Quarz. Seine Structur verrieth keine Krystallinität, auch nicht als es angeschliffen und geätzt wurde. Ein anderes Stück gediegenes Eisen wurde bei Penn Yan, Newyork, gefunden. Die chemische Untersuchung desselben ergab, dass es eine geringe Menge Kohlenstoff, aber weder Nickel noch Kobalt enthielt. Der Ursprung der Eisenkörner und Blättchen, welche mit Platin und Gold im Ural und in Brasilien angetroffen werden, ist problematisch. Es wird behauptet, dass sie von den eisernen Werkzeugen der Arbeiter herrühren. Auch in dem magnetischen Eisensande von Ohlapian in Siebenbürgen sollen Stückchen gediegenen Eisens vorkommen. — Gediegen Gold. Besitzt fast stets einen gröfseren oder geringeren Silbergehalt, welcher mitunter bis gegen 40 Proc. steigt (s. Electrum) und welchem es zuzuschreiben ist, dass das gediegene Gold selten mit der lebhaft hochgelben Farbe angetroffen wird, welche das chemisch dargestellte reine Gold charakterisirt. Man trifft es in sehr mannigfaltiger Gestalt: draht-, haar-, moofs-, baumförmig, ästig, gestrickt, in Blechen, Platten, Blättchen, angeflogen, in rundlichen und eckigen Körnern u. s. w. Härte zwischen Gyps und Kalkspath. Specif. Gew. = 14,0 — 19,1, je nach seinem Silbergehalte. An mehreren Orten hat man es krystallisirt angetroffen. Seine gewöhnlichste Krystallform ist der Würfel mit Combinationsflächen des Octaëders. Es findet sich sowohl auf Gängen, als auch in verschiedenen Gebirgsarten (z. B. Diorit, Hornblendegestein, Granit, Syenit, Porphyr, Trachyt, Thonschiefer u. s. w.) eingesprengt. Sehr häufig wird es von Quarz, Schwefelkies, Blende und Bleiglanz begleitet, besonders von den beiden erstgenannten Mineralien. Die gröfste Menge des Goldes wird aus dem goldhaltigen Sande und goldhaltigen Schuttgebirge (Gold-Seifengebirge) gewonnen, von welchen es grofse Ablagerungen in Süd-Amerika (Brasilien, Chile, Peru, Columbien, Mexico, Georgien, Carolina), Afrika (Nubien, Senegambien, Ashanti) und Asien (Reich der Birmanen, Borneo, Sumatra, Java, China, Gegend des Ural) giebt. Die reichsten Uralischen Goldsandlager befinden sieh bei Miask, Katherinenburg und Beresowsk. In ersterer Gegend wurde im Jahre 1842 das gröfste Stück gediegenen Goldes gefunden, welches man bis jetzt kennt.

[1]) Sillimann's Americ. Journ., Vol. XII, p. 154.

Es wiegt 36,02 Kilogr. — Gediegen Iridium. Das Mineral, welches man zuweilen mit diesem Namen bezeichnet, ist nicht reines Iridium, sondern entweder eine Verbindung von Iridium mit Platin (s. Platin-Iridium) oder von Iridium mit Osmium (s. Osmium-Iridium). — Gediegen Kupfer. Gewöhnlich im Zustande grofser Reinheit, mitunter eine geringe Menge Eisen enthaltend; zeigt daher ganz die Eigenschaften des auf chemischem Wege dargestellten metallischen Kupfers. Deutliche Krystalle desselben — Würfel mit verschiedenen Combinations-, besonders Octaëder-Flächen — sind selten; undeutliche, verzerrte Krystalle, zu mannigfachen Gruppen verbunden, kommen häufig vor. Findet sich vorzugsweise auf Erzgängen und Erzlagern, mitunter auch in Gebirgsgesteinen, namentlich in Mandelstein-Porphyren. Das merkwürdigste Vorkommen dieser Art, welches erst in neuester Zeit zur Kenntniss der Mineralogen gelangte, ist bei Kewena-Point, am südlichen Ufer des Superior-Sees in Nord-Amerika. Nach T. Jackson's Beschreibung (in einem Briefe an E. de Beaumont, *Bull. de la soc. géol., 2ième série, T. 2, p.* 317) erfüllt das Kupfer hier die Blasenräume eines dioritischen Mandelsteins, welcher in mächtigen Gängen die Schichten des rothen Sandsteines durchsetzt. Es wird sowohl im reinen Zustande als silberhaltig angetroffen, in welchem letzteren Falle seine Masse Nadeln und Körner gediegenen Silbers zu umschliefsen, oder auch wohl auf der Oberfläche mit kleinen krystallinischen Partien dieses Metalles besetzt zu seyn pflegt. Mitunter werden gröfsere Kupfermassen von kleinen Silberadern durchsetzt, ohne dass das angrenzende Kupfer einen höheren Silbergehalt als 0,1 — 0,3 Proc. besitzt. Werden die mandelförmigen Kupferstücke unter dem Hammer ausgeplattet, so kommen dadurch oft gröfsere Partien gediegenen Silbers znm Vorschein; ja es giebt solche Mandeln, welche etwa zur Hälfte aus Silber und zur Hälfte aus einem silberhaltigen Kupfer zusammengesetzt sind, dessen Silbergehalt den angegebenen nicht übersteigt. Diese höchst merkwürdigen Verhältnisse setzen es aufser Zweifel, dass der Ursprung dieser Metalle in dem dioritischen Mandelsteine, und wahrscheinlich also auch der Ursprung dieses Mandelsteines selbst, kein rein vulkanischer seyn kann (s. Granit). Ein in mehrfacher Beziehung dem eben beschriebenen sehr ähnliches Vorkommen, jedoch ohne gediegen Silber, ist das auf der Insel Guldholmen bei Mofs in Norwegen. — Gediegen Palladium. In der Regel durch etwas Platin oder Iridium verunreinigt. Bildet kleine Körner und Schuppen von strahliger Textur. Stahlgrau in's Silberweifse. Härte zwischen Flussspath und Apatit. Specif. Gew. 11,3 — 11,8. Krystallsystem noch nicht genau ermittelt, wahrscheinlich hexagonal, vielleicht aber zugleich tetragonal, also dimorph. Krystalle desselben sind äufserst selten. Hat sich bisher nur zu Minas Geraes in Brasilien (mit Platin) und auf kleinen Bitterspath-Gängen und Trümmern im Diorit zu Tilkerode am Harz (in Begleitung von gediegenem Golde) gefunden. Zinken beobachtete hier kleine sechsseitige Tafeln mit vollkommner Spaltbarkeit parallel der Endfläche. — Gediegen Platin. Nach Berzelius Analysen vier verschiedener Platinsorten von Nischne-Tagilsk (einer magnetischen und einer nicht magnetischen), Goroblagodat und Barbacoas, enthält dasselbe etwa 5 — 11 Proc. Eisen, 0 — 5 Proc. Iridium, 1 — 3½ Proc. Rhodium, ¼ — 1 Proc. Palladium, ½ — 5¼ Proc. Kupfer und 1 Proc. Osmium (oder Osmium-Iridium). Nach Svanberg sind Platin und Eisen darin in bestimmten Proportionen verbun-

den, nämlich zu $FePt_2$, $FePt_3$ und $FePt_4$; nach G. Rose ist dies nicht der Fall. Bildet gewöhnlich stumpfeckige oder rundliche Stücke und Körner mit glatter, zuweilen aber auch mit rauher oder zackiger Oberfläche. Härte zwischen Flussspath und Apatit. Specif. Gewicht in der Regel zwischen 17 und 18. Breithaupt fand das specif. Gew. von ungewöhnlich dunkelfarbigen (stark eisenhaltigen) Platinkörnern = 14,666 bis 15,790. Krystalle kommen nur äufserst selten vor, und auch dann gewöhnlich nur unvollkommen ausgebildet oder nach der Ausbildung beschädigt. Man hat die Flächen des Würfels daran beobachtet. Bis jetzt ist das Platin in gröfserer Menge nur im Sande und Schuttgebirge angetroffen worden. Auf diese Weise findet es sich in Süd-Amerika (Chooo, Barbacoas, Minas Geraes u. s. w.) und Asien (Borneo, Ava, Ural). Woher das in den Diluvial- und Alluvial-Ablagerungen vorhandene Platin rührt, welches zuweilen von Gold, Osmium, Iridium, Palladium, Zirkon, Nigrin, Magneteisen u. s. w. begleitet wird, ist noch immer nicht hinreichend aufgeklärt. Das Vorkommen desselben zu Nischne-Tagilsk am Ural scheint zu beweisen, dass das Platin — wenigstens hier — in Chromeisenstein und Serpentin eingewachsen gewesen ist. Nach v. Engelhardt war das bei Kuschwinsk vorkommende Platin früher in einem syenitischen Grünstein Porphyr enthalten, was G. Rose aber bezweifelt. Dagegen ist es ausgemacht, dass sich zu Santa Rosa in Antioquia Platin mit Gold in Diorit und syenitischen Gesteinen findet. Im Departement de la Charente will man es im Brauneisenstein eingewachsen angetroffen haben. — Gediegen Quecksilber. Hält zuweilen etwas Silber aufgelöst. Findet sich tropfenweis auf Spalten und Klüften von Thonschiefer, Kohlensandstein, Kalkstein u. s. w., gewöhnlich von Zinnober begleitet, in Rheinbaiern, zu Idria in Krain, Delach in Kärnthen, Sterzing in Tyrol, Horsewitz in Böhmen, Almaden in Spanien, Huankavelika in Peru. Auch in China kommt es vor. — Gediegen Selen. Nach del Rio soll dasselbe, verunreinigt durch Schwefel-Selen-Quecksilber, Selen-Cadmium und Eisen, und begleitet von Riolit (eine Verbindung von Doppelt-Selenzink mit Doppelt-Schwefelquecksilber), im Kalksteine von Culebras vorkommen. — Gediegen Silber. Enthält nicht selten Spuren von Antimon, Arsenik, Kupfer u. s. w., auch wohl von Gold, wodurch jedoch sein Ansehn nicht merklich verändert wird. Oft ist es mit verschiedenen Farben angelaufen. Specif. Gew. = 10,3 — 10,8. Zeigt sich von so mannigfaltiger äufserer Gestaltung wie Gold und Kupfer. Das krystallisirte gediegene Silber ist im Ganzen selten; am schönsten und in der gröfsten Menge findet es sich zu Kongsberg in Norwegen. Die hier vorkommenden Krystalle sind gewöhnlich Combinationen von Würfel und Octaëder; vollkommen rein ausgebildete Würfel sind weniger häufig. Man hat hier Krystalle von ½ bis 1 Zoll Würfelseite gefunden. Das Kongsberger Silber, von etwas Glaserz begleitet, kommt auf Gängen vor, deren hauptsächlichste Gangart aus Kalkspath und Flussspath besteht. Diese Gänge setzen im Gneuse auf, welcher mit lagerartigen Zonen von fein eingesprengten Kiesen — Fallbändern — durchzogen ist. Die Richtung der Gänge ist gewöhnlich rechtwinklig auf die der Fallbänder. In den Kreuzungslinien der Gänge und Fallbänder hat sich in der Regel das meiste Silber angehäuft. Sowohl in Europa als Amerika giebt es zahlreiche Silber-Fundstätten; aber fast überall findet es sich nur auf Gängen im älteren Gebirge. Als Beispiel seines Vorkommens auf einem Erzlager liegt das

Mansfeld'sche Kupferschieferflötz vor. In Gebirgsarten eingesprengt, wie sich gediegen Gold mitunter findet, dürfte es bisher nicht beobachtet worden seyn, und eben so wenig als Gemengtheil von Diluvial- und Alluvial-Massen. — Gediegen Tellur. Ist bisher nur auf der Grube Maria Loretto bei Facebay, in der Gegend von Zalathna in Siebenbürgen, angetroffen worden, und zwar auf Gängen in Grauwacken-Sandstein, von Schwefelkies, Bleiglanz, Quarz, Steinmark und Gold begleitet. Nach zwei Analysen, von Klaproth und Petz, ist es sowohl gold- als eisenhaltig. Von ersterem Metalle wurden 1/4 — 2 3/4 Proc. und von letzterem eine Spur bis 7 1/4 Proc. darin nachgewiesen. Krystalle, von hexagonaler Form, finden sich meist nur klein und tafelartig ausgebildet. Zinnweifs. Härte zwischen Gyps und Kalkspath. Spec. Gew. = 6 — 6,4. Es scheint stets etwas selenhaltig zu seyn. — Gediegen Wismuth. Gewöhnlich durch Arsenik verunreinigt. Gestrickt, in zahn-, draht- und moosförmigen Gestalten, in Blechen, eingesprengt, angeflogen. Härte wie Tellur. Spec. Gew. 9,6 — 9,8. Krystalle selten deutlich; doch lassen sich als vorherrschende Flächen meist die des Octaëders daran erkennen. Auf Gängen im älteren Gebirge. — Das Vorkommen der gediegenen Metalle hat, wenn man die vielfachen Anlässe zu ihrer Verbindung mit anderen Stoffen berücksichtigt, etwas Räthselhaftes; am meisten bei den gediegen vorkommenden unedlen Metallen. Nicht unwahrscheinlich ist es, dass manche gediegene Metalle ihren metallischen Zustand neueren, umbildenden Processen verdanken. G. Bischof hat gezeigt, dass erhitztes Schwefelsilber, über welches Wasserdämpfe geleitet werden, seinen Schwefel verliert und als metallisches Silber in ganz ähnlichen drahtförmigen Gestalten zurückbleibt, in denen das natürlich vorkommende Silber angetroffen wird. Es ist also möglich, dass manches auf Gängen vorkommende Silber auf gleiche oder ähnliche Weise gebildet wurde. *Th. S.*

Gedrit. Ein von Dufrénoy beschriebenes und analysirtes augitisches Mineral aus dem Thale Heas in den Pyrenäen. Die Analyse ergab seine Zusammensetzung zu 38,81 Kieselerde, 9,31 Thonerde, 0,67 Kalkerde, 4,13 Talkerde, 45,83 Eisenoxydul und 2,30 Wasser, welches zu durchaus keiner wahrscheinlichen Formel führt, wenn man hier die Thonerde als Base und das Wasser als Hydratwasser betrachtet. Setzt man dagegen $3Al_2O_3$ isomorph mit $2SiO_3$, und 3 HO isomorph mit FeO und MgO, so erhält man das Sauerstoffverhältniss von $[SiO_3]:(RO) = 23,1:12,6$, welches sehr nahe der Formel $3(RO).2[SiO_3]$ entspricht. Hiernach ist der Gedrit als ein Hypersthen von ungewöhnlich grofsem Gehalt an Eisenoxydul und Thonerde zu betrachten. *Th. S.*

Gefrieren. Uebergehen einer Flüssigkeit in den festen Zustand durch Temperaturerniedrigung; s. Krystallisation; vergl. Bd. I. S. 54.

Gefrierpunkt s. Schmelzpunkt.

Gegengift s. Gift.

Geheimmittel s. Arcanum. Bd. I. S. 489.

Gehirn. Das Centralorgan des Nervensystems, besteht morphologisch aus verschiedenen Elementen: Hirnfasern, Ganglienzellen,

Kernen und Körnchen, von welchen die ersten in der weifsen Substanz des Hirns, der *substantia medullaris* oder Marksubstanz, die letzteren dagegen in der grauen oder Cortikalsubstanz vorwiegend sind. Aufserdem enthält das Gehirn zahlreiche Arterien, Venen und Capillaren

Die chemische Zusammensetzung des Gehirnes hat zahlreiche Bearbeiter gefunden, leider ohne dass bisjetzt eine der anatomischen Zerlegung entsprechende chemische Analyse geliefert wurde. Zuerst wurde die Hirnsubstanz von Vauquelin untersucht, welcher aufser einer beträchtlichen Menge Wasser Eiweifs in uncoagulirtem Zustande und zwei Fettarten, ein festes und ein flüssiges nachwies. Beide enthielten Phosphor und hinterliefsen nach dem Verbrennen eine stark saure Kohle. L. Gmelin zeigte darauf, dass das feste Fett aus zwei Arten bestände, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol unterschieden. Couerbe fand aufser diesen drei Fettarten noch zwei andere, zusammen also fünf: Cholesterin, Eleencephol (Cerebrol), Cerebrot, Cephalot und Stearoconot. In neuerer Zeit erklärte Fremy[1]) die von Couerbe beschriebenen Fette für unreine Producte und suchte nachzuweisen, dass das Gehirn aufser Elainsäure, Margarinsäure und Cholesterin zwei Natronseifen von eigenthümlichen Fettsäuren, nämlich von Cerebrinsäure und Elainphosphorsäure enthalte. (Siehe über die Hirnfette die Artikel Cerebrin, Cerebrinsäure, Cerebrol und Cerebrot.)

Die fetten Stoffe bilden im Gehirn mit dem Eiweifs eine emulsionsartige Verbindung. Reibt man frisches Gehirn mit Wasser, so vermischt es sich damit zu einer Milch, welche ihr milchichtes Ansehen auch behält, Rahm absetzt und durch Säuren, sowie durch Kochen coagulirt wird. Das nach der Extraction mit Alkohol in unlöslichem Zustande zurückbleibende Hirnalbumin löst sich leicht selbst in einer sehr verdünnten Auflösung von kaustischem Kali. Die Auflösung besitzt alle Eigenschaften einer Albuminlösung; ihre vollkommene Identität mit dem Blutalbumin ist jedoch noch nicht hinreichend erwiesen.

Aufser den erwähnten Stoffen enthält das Hirn extractive Materien und Salze, welche letztere nach v. Bibra aus phosphorsaurem Natron, Chlornatrium, phosphors. Kalkerde, wenig Talkerde und Eisenoxyd bestehen.

Die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandtheile sind in den verschiedenen Hirnpartieen nicht überall dieselben. Im Allgemeinen wiegen in der Marksubstanz die Fette bedeutend vor; in der grauen Substanz ist der Wassergehalt gröfser, sowie die Menge der Gefäfshäute und der angeschlossenen Blutbestandtheile.

Vauquelin fand die Zusammensetzung des Gehirns (graue und weifse Substanz zusammengenommen) in 100 Theilen:

	Albumin		7,00
Hirnfett	Stearin	4,53	5,23
	Elain	0,70	
	Phosphor		1,50
	Fleischextract		1,12
	Säuren, Salze u. Schwefel		5,15
	Wasser		80,00
			100,00

[1]) Compt. rend. T. IX. p. 703. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL. S. 69.

Die Analyse von Lassaigne, welche das Gehirn eines Wahnsinnigen betrifft, ergab:

	graue Substanz	weifse Substanz
Albumin	7,5	9,9
Farblos. Fett	1,0	13,9
Rothes Fett	3,7	0,9
Fleischext. Milchs. Salze	1,4	1,0
Phosphorsaure Salze	1,2	1,3
Wasser	85,0	73,0
	100,0	100,0

Denis, welcher das Gehirn eines 20jährigen und eines 78jährigen Mannes untersucht, fand

	Mann von 20 J.	von 78 J.
Wasser	78,0	76,0
Albumin	7,3	7,8
Phosphorhalt. Fette	12,4	13,1
Extr. Mat. und Salze	1,4	2,3
	99,1	99,2

F.

Gehirnöl s. Cerebrol.

Gehirnstearin s. Cerebrot und Gehirn.

Gehlenit (Melilith, Humboldtilith, Sommervillit). Ein nach Gehlen benanntes Mineral, welches von Fuchs, v. Kobell, Kühn, Damour und Rammelsberg analysirt wurde. Die Oxydationsstufe des in demselben vorkommenden Eisens bestimmte erst der letzgenannte Chemiker näher. Rammelsberg Analyse ergab: 29,78 Kieselerde, 22,02 Thonerde, 3,22 Eisenoxyd, 1,73 Eisenoxydul, 0,19 Manganoxydul, 37,90 Kalkerde, 3,88 Talkerde, 1,28 Wasser (und Verlust) woraus Rammelsb. die Formel $3 (3 RO . SiO_3) + 3 R_2O_3 . SiO_3$ ableitet. Hiernach bestände also der Gehlenit im Wesentlichen aus 3 At. eines Drittel-Silikates von Kalkerde und aus 1 Atom eines Neuntel-Silikates von Thonerde. Dies ist nun wohl keine wahrscheinliche Zusammensetzung; man wird durch das Verhältniss der Bestandtheile vielmehr darauf hingeführt, der Thonerde in diesem Falle eine elektronegative Rolle anzuweisen. Jene Formel lässt sich auch in der That umsetzen zu $2(3RO . 2 SiO_3) + 3RO . R_2O_3)$ oder, wenn man $3R_2O_3$ als isomorph mit $2SiO_3$ annimmt, zu $3RO . 2 [SiO_3]$, d. h. zur Augitformel. Dass hier eine solche Isomorphie stattfindet, wird aufserdem noch durch die Zusammensetzung des derben Gehlenit (v. Kobell), des Melilith (Damour) und Humboldtilith (v. Kobell) nachgewiesen; denn in diesen Mineralien beträgt der Kieselerdegehalt 39,80, 39,27 und 43,96, stimmt also durchaus nicht mit der Rammelsberg'schen Formel, wohl aber — wie man bei näherer Untersuchung findet — mit der Augitformel überein. Der eigentlich sogenannte Gehlenit (von Vigo am Monzoni in Tyrol), der Melinith (von Capo di Bove, Polena und Laach) und der Humboldtilith (vom Vesuv) besitzen alle dieselbe Krystallform: eine gerade quadratische Säule, zugespitzt durch eine Pyramide. Dies ist nun allerdings nicht die Krystallform

des Augit; es sind jedoch mehrfache Gründe vorhanden, welche hier zur Annahme einer Dimorphie berechtigen. — Der Gelehnit wird von sehr verschiedener Färbung angetroffen, zwischen verschiedenen Nüancen von Grün, Gelb, Grau und Braun variirend. Halbdurchsichtig, bis an den Kanten durchscheinend. Glasglanz; auch fettartig. Härte zwischen Apatit und Feldspath. Spec. Gew. 2,9—30. — Durch Chlorwasserstoffsäure wird sein Pulver, unter Bildung einer Kieselgallerte, leicht zersetzt. *Th. S.*

Geigenharz s. Colophon.

Gein, Geinsäure s. Humin.

Geist, rauchender des Libavius, s. Zinnchlorid.

Geist, Helmolt's wilder, syn. mit Kohlensäure.

Gelacin s. Gelin.

Gelatina s. Leim.

Gelb, Casseler, } s. Bleichlorür. basisches.
Gelb, Englisches, } Bd. I. S. 817 u. 818.

Gelb, Cölner, s. chromsaures Bleioxyd. Bd. II. Seite 279.

Gelb der Blumenblätter. Die Farbstoffe, welche die gelbe Farbe der Blumenkronenblätter vieler Pflanzen bedingen, sind bis jetzt noch sehr wenig der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Das Wenige, was man darüber weifs, beschränkt sich auf die Thatsache, dass diese Farbstoffe nicht bei allen gelben Blumen dieselben sind. So enthalten die Blumenblätter von *Tropaeolum majus* nach John einen Farbstoff, der sich in Wasser und in Alkali leicht zu einer braungelben Flüssigkeit auflöst, die durch Säuren hoch kirschroth gefärbt und von verschiedenen Metallsalzen mit theils gelber, theils rother Farbe gefällt wird. Die Blüthen von *Narcissus pseudonarcissus* enthalten nach Caventou zwei gelbe Farbstoffe. Einer derselben lässt sich durch Aether ausziehen, und bleibt nach dem Verdunsten desselben im Gemenge mit anderen Stoffen als eine gelbe halbflüssige Masse zurück, die in der Kälte erhärtet und den Geruch der Blumen besitzt. Er ist in Wasser und Alkohol unlöslich, aber leicht und mit gelber Farbe auflöslich in Alkalien und Säuren. Der andere Farbstoff lässt sich aus den mit Aether behandelten Blumenblättern durch heifsen Alkohol ausziehen, nach dessen Verdunstung er als eine in dünnen Schichten gelbe, in dickeren braune Masse zurückbleibt. Er wird an der Luft feucht und ist leicht löslich in Wasser. Durch Säuren nimmt er eine blassere, durch Alkalien eine dunklere Farbe an. Durch Bleizucker und durch Alaun mit Zusatz von Alkali wird er mit schön gelber Farbe gefällt. In den Blumenblättern von *Narcissus Tacetta* ist, nach Robiquet, ein gelber krystallisirbarer Farbstoff enthalten, welcher durch Ausziehen derselben mit Aether in einem Verdrängungsapparate dargestellt werden kann. Nachdem der Aether im Anfange durch Destillation und dann durch freiwillige Verdunstung gröfstentheils entfernt worden, scheidet sich der Farbstoff in warzenförmigen Krystallgruppen aus, die mit einer Lösung des flüchtigen Oeles der Blumen in Aether umgeben sind, welche man davon abgiefst. Der Farbstoff

wird dann in kochend heifsem Alkohol aufgelöst, die Lösung von einem dabei zurückbleibenden wachsähnlichen Fett abfiltrirt, und freiwillig verdunsten gelassen, wobei der gereinigte Farbstoff sich in warzenartigen Krystallen wieder ausscheidet. Er hat eine schön gelbe Farbe, ist ohne Geruch und Geschmack und lässt sich ohne Veränderung sublimiren.

Nach der Ansicht von Clamor Marquart enthalten alle gelbe Blumenblätter ein und dasselbe färbende Princip, welches er Anthoxanthin nennt. Dasselbe entsteht nach ihm während der Entwickelung der Blumenblätter aus dem Chlorophyll, dadurch, dass dieses Wasser oder die Elemente desselben aufnimmt, während der Farbstoff der blauen, violetten, rothen, braunen und schwarzen Blumen, von ihm Anthokyan genannt (s. Bd. I. S. 808), durch Wasserentziehung aus demselben entstehen soll. Er gründet diese Annahme namentlich auf seine Beobachtung, dass der aus gewissen gelben Blumenblättern durch Alkohol ausgezogene Farbstoff von concentrirter Schwefelsäure mit indigblauer Farbe gelöst wird, indem er annimmt, dass das Anthoxanthin dabei durch Verlust von Wasserstoff und Sauerstoff erst in Chlorophyll und dann in Anthokyan übergehe. Die vorstehend angegebenen Versuche, nach denen in verschiedenen gelben Blumen oft ganz verschiedene Farbstoffe enthalten sind, zeigen indess schon, dass diese Theorie ganz unhaltbar ist. *Schn.*

Gelbbeeren. Diesen Namen führen im Handel die beerenartigen Früchte verschiedener Arten der Gattung *Rhamnus* (Kreuzdorn), welche vorzüglich in der Kattundruckerei zur Herstellung gelber Farben benutzt werden. Eine Sorte derselben, welche häufig benutzt wird, stammt von *Rh. infectoria*, welcher im südlichen Frankreich und in Spanien cultivirt wird. Sie besteht aus den vor ihrer völligen Reife gesammelten Beeren, die getrocknet eine grünliche Farbe haben, aber mit dem Alter bräunlich und weniger brauchbar werden. Sie führt im Handel auch den Namen Avignonkörner, *grains d'Avignon*. Andere Sorten von Gelbbeeren, von zum Theil geringerer Güte, kommen aus Italien, Ungarn und der Levante in den Handel und sollen theils von *Rh. infectoria*, theils von *Rh. saxatilis*, *Rh. Alaternus* u. a. abstammen. Unter den aus dem Orient kommenden Sorten wird eine unter dem Namen persische Beeren unterschieden und häufig benutzt. Sie besteht ebenfalls aus grünlichen Beeren, die aber gröfser sind, als die französischen, und ihre Abstammung scheint nicht sicher bekannt zu seyn. Eine fernere Sorte, die auch zuweilen Gelbbeeren genannt wird, bilden die Kreuzbeeren, die Früchte von *Rh. cathartica* (s. Kreuzbeeren).

Der Farbstoff der (französischen?) Gelbbeeren wurde von Kane[1]) untersucht. Man stellt ihn nach demselben dar durch Ausziehen der grünlichen unreifen Beeren mit Aether. Der Farbstoff, von Kane Chrysorhamnin genannt, wird, wie es nach der Beschreibung scheint, wesentlich durch blofses Verdunsten der Lösung rein erhalten. Er bildet eine krystallinische Masse von prachtvoll goldgelber Farbe, und kann auch in gelben seideglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden. In kaltem Wasser ist er sehr wenig löslich. Von kochendem

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX. S. 481.

Wasser wird eine gröfsere Menge gelöst, aber er wird dabei durch Einwirkung der Luft verändert und in das unten angeführte Xanthorhamnin umgewandelt, weshalb er sich beim Erkalten nicht wieder ausscheidet. In Alkohol löst er sich auf, kann aber nicht ohne theilweise Zersetzung durch Abdampfen wieder daraus gewonnen werden. Von Aether wird er am leichtesten gelöst und bleibt beim freiwilligen Verdunsten desselben im reinen Zustande wieder zurück. Er reagirt nicht sauer. Von Alkalien wird er leicht aufgelöst, aber er erleidet in dieser Lösung rasch eine Veränderung. Er hat nach Kane, bei 100⁰ getrocknet, die Zusammensetzung $C_{23}H_{11}O_{11}$. Durch Fällen seiner weingeistigen Lösung mit neutralem essigsauren Bleioxyd entsteht ein Niederschlag von prächtig gelber Farbe, welcher, bei 100⁰ getrocknet, aus $C_{23}H_{11}O_{11} . 2PbO$ bestehen soll. Ein ähnlicher mit basisch essigsaurem Bleioxyd hervorgebrachter Niederschlag enthält statt zwei drei Atome Bleioxyd. — Diesen Eigenschaften nach ist das Chrysorhamnin von dem gelben Farbestoff der Kreuzbeeren, dem Rhamnin, gänzlich verschieden (s. Kreuzbeeren).

Durch oxydirende Einflüsse entsteht, nach Kane, aus dem Chrysorhamnin sehr leicht ein anderer Körper, von ihm Xanthorhamnin genannt. Man erhält dasselbe, indem man das Chrysorhamnin in einer Schale bei freiem Luftzutritt einige Zeit mit Wasser kocht, bis die Flüssigkeit eine olivengelbe Farbe angenommen hat, und dann dieselbe eintrocknet. Es ist in denjenigen, wahrscheinlich älteren Sorten der Gelbbeeren, die klein, zusammengeschrumpft und von dunkelbrauner Farbe sind, schon fertig gebildet enthalten, und kann daraus mit Wasser ausgezogen werden, ist indess dann mit anderen Materien gemengt. Aus dem Chrysorhamnin auf angegebene Art dargestellt und bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum eingetrocknet, bildet es eine trockene und zerreibliche, dunkelgefärbte, ganz amorphe Masse, die von Wasser und Alkohol leicht gelöst wird, und in Aether unlöslich ist. Es hält in diesem Zustande noch so viel Wasser zurück, dass es beim Erwärmen auf 100⁰ halbflüssig wird, und verliert alles Wasser erst bei 176⁰. Es besteht, nach Kane, aus $C_{23}H_{12}O_{14}$; das nur bei 100⁰ getrocknete soll aufserdem noch 1 At. Wasser enthalten. Durch Vermischen seiner Lösung mit neutralem und mit basisch essigsaurem Bleioxyd lassen sich zwei unlösliche Bleiverbindungen darstellen, die aus $C_{23}H_{12}O_{14} . 2PbO + 3 aq.$ und aus $C_{23}H_{12}O_{14} . 3PbO + 6 aq.$ zusammengesetzt sind. Seine Bildung erfolgt dadurch, dass 1 At. Chrysorhamnin 2 At. Sauerstoff und die Elemente von 1 At. Wasser aufnimmt. Alle diese Angaben bedürfen noch der Bestätigung.

Nach Preifser [1]) kann man durch Anwendung seiner im Art. Gelbholz angegebenen, auf alle Farbstoffe anwendbaren Methode den Farbstoff der Gelbbeeren reduciren, und daraus einen farblosen Körper erhalten, welcher von ihm Rhamnin genannt wird. Derselbe wird an der Luft und durch oxydirende Agentien dunkelgelb, indem er in Rhamneïn (Kane's Chrysorhamnin) übergeht. Die Bestätigung dieser Angaben ist noch zu erwarten.

In Bezug auf ihre übrigen Bestandtheile sind die Gelbbeeren bis jetzt nicht Gegenstand einer Untersuchung gewesen. Mit Wasser geben sie einen etwas opalisirenden bräunlichgelben Auszug, welcher

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII. S. 159.

einen sehr bitteren Geschmack besitzt, und bei längerer Aufbewahrung in einem verschlossenen Gefäfse nach Persoz in eine Art Gährung geräth, wobei er einen weifsen Bodensatz absetzt, welcher den reducirten Farbstoff zu enthalten scheint. Der Auszug wird durch Alkalien orangegelb, durch Säuren blassgelb gefärbt, giebt mit Bleizucker einen schwachen, mit Bleiessig einen starken orangegelben Niederschlag, mit Zinnchlorür eine gelbe und mit schwefelsaurem Eisenoxyd eine braune Färbung, mit Alaun keine erhebliche Veränderung. *Schn.*

Gelbbleierz (Pyramidaler Bleibaryt, Molybdänbleispath — Plomb molybdaté — Molybdate of lead). Natürlich vorkommendes neutrales molybdänsaures Bleioxyd $PbO . MoO_3$. Seine Farbe variirt zwischen verschiedenen Nüançen von Gelb. Durchscheinend, gewöhnlich nur an den Kanten. Fettglanz, zuweilen diamantartig. Härte wie Kalkspath. Spec. Gew. = 6,6 — 6,8. Krystallform: tetragonal. In der Regel sind die Krystalle eine Combination der basisch abgestumpften quadratischen Säule mit einem quadratischen Octaeder; oftmals durch Vorherrschen der Basis tafelartig ausgebildet. — Findet sich theils in kleinen Drusenräumen und Gangtrümmern im Kalkstein (Windischkappel und Bleiberg in Kärnthen), theils auf Erzgängen, besonders bleiglanzführenden. In letzteren ist das Gelbbleierz häufig eine secundäre Bildung nach Bleiglanz (wie z. B. zu Badenweiler in Baden, und Schneeberg in Sachsen). *Th. S.*

Gelbeisenstein. Ein Gemenge von Eisenoxydhydrat, Thon und wahrscheinlich auch kieselsaurem Eisenoxydul, von ockergelber Farbe. Es gehören zu demselben der schalige gelbe Thoneisenstein (s. d.) und das Bohnerz (s. d.). *Th. S.*

Gelberde s. Erde, gelbe. Bd. II. S. 962.

Gelberz s. Tellurerz.

Gelbgerbsäure s. Gerbsäuren.

Gelbholz, *Bois jaune, Yellow wood.* Diesen Namen führen im weiteren Sinne zwei verschiedene, im Handel vorkommende und in der Färberei benutzte Hölzer, nämlich das Holz des Perückensumachs (*Rhus Cotinus* L.) und das Holz des Färber-Maulbeerbaumes (*Morus tinctoria* Jacq.) Ersteres wird gewöhnlich Fisetholz, auch ungarisches Gelbholz, junger Fustik, genannt, und ist S. 137 bereits angeführt. Letzteres, das Gelbholz im engeren Sinne, von den Engländern alter Fustik genannt, ist das Stammholz des Färber-Maulbeerbaumes, und wird aus der Heimath desselben, aus Brasilien und namentlich von den westindischen Inseln, nach Europa eingeführt [1]). Es besitzt eine gelbe, stellenweise gelbrothe Farbe, ist ziemlich fest, aber von geringem specifischen Gewicht und kommt theils in ganzen Kloben, theils geraspelt oder auf andere Art zerkleinert, im Handel vor. Die Ursache seiner Farbe ist ein eigenthümlicher krystallisirbarer Körper, welcher von Chevreul entdeckt und Morin genannt wurde. Derselbe lässt sich, nach Chevreul, darstellen, indem man eine concentrirte und heifs filtrirte

---

[1]) In neuerer Zeit kommt auch aus Ostindien Gelbholz in den Handel, welches ebenfalls von *Morus tinctoria* herstammen soll.

wässerige Abkochung von Gelbholz erkalten lässt, wobei das Morin, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist, sich als eine gelbe oder röthlichgelbe, undeutlich krystallinische Masse ausscheidet, deren Menge sich noch vermehrt, wenn man die Flüssigkeit einige Tage stehen lässt. Man löst es, um es reiner zu erhalten, in Aether auf und lässt die Lösung freiwillig verdunsten; das reine Morin krystallisirt dabei in strahlig oder büschelförmig vereinigten kurzen Nadeln von schöner gelber Farbe. Es ist in Wasser, selbst bei Siedhitze, ziemlich schwer löslich. Die Lösung ist gelb, reagirt sauer auf gebräuntes Curcumapapier, und setzt beim Erkalten den gröfsten Theil des Aufgelösten als flockigen Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen ein krystallinisches Ansehen hat. Von Alkohol wird das Morin leichter, von Aether in noch gröfserer Menge aufgelöst; aus beiden Flüssigkeiten scheidet es sich beim Verdunsten in Krystallen wieder ab. Beim Erhitzen schmilzt es und giebt ein Sublimat von kleinen rothgelben Nadeln, welche unverändertes Morin zu seyn scheinen, während ein anderer Theil in Kohle und brenzliche Producte zersetzt wird. Seine wässerige Lösung absorbirt an der Luft Sauerstoff, und färbt sich dadurch allmälig roth. Durch Zusatz von Kali, Ammoniak oder Kalkwasser wird ihre Farbe schöner und lebhafter gelb, durch Alaunauflösung grünlichgelb, ohne Bildung eines Niederschlages. Durch aufgelöste Hausenblase wird sie getrübt, ebenso durch schwefelsaures Eisenoxyd, womit sie einen graugrünen Niederschlag giebt. Durch essigsaures Kupferoxyd wird sie, wenigstens im ersten Augenblicke, nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure, zu der Lösung gesetzt, färbt sie intensiver gelb; Salpetersäure macht sie röthlich und trübe.

In der Masse des Gelbholzes findet sich oft eine gelbe pulverige Materie abgesondert, die wesentlich aus Morin zu bestehen scheint, welches daraus nach Chevreul durch Behandlung mit Aether dargestellt werden kann. Statt oder neben dieser gelben Substanz findet man aber im Gelbholze manchmal eine andere, die eine blasse Fleischfarbe besitzt. Behandelt man diese mit Aether, so zieht derselbe Morin aus, und lässt eine rothe Materie ungelöst. Das aus dem Aether durch Verdunsten erhaltene Morin hat indessen eine blasser gelbe Farbe, als das aus dem Holze oder der gelben Substanz dargestellte, und wenn man die fleischfarbene Substanz wiederholt mit kleinen Portionen Aether behandelt, so zieht dieser im Anfange gelbes, nachher ein fast farbloses Morin aus. Auch das aus den ersten Portionen erhaltene gelbe Morin kann durch Waschen mit Wasser fast farblos erhalten werden. Die so dargestellte Substanz, von Chevreul weifses Morin genannt, bildet blassgelbliche, süfslich bitter und zugleich adstringirend schmeckende Krystalle. Sie weicht von dem gelben Morin noch dadurch ab, dass ihre Lösung durch schwefelsaures Kupferoxyd sofort gefällt wird, dass sie mit schwefelsaurem Eisenoxyd einen granatrothen Niederschlag giebt und dass sie durch Hausenblase weniger stark getrübt wird. Beim Erhitzen giebt sie ein krystallinisches Sublimat, welches mit dem Eisenoxydsalz einen granatrothen Niederschlag giebt, während das Sublimat aus dem gelben Morin dadurch mit graugrüner Farbe gefällt wird. Eine Umwandlung des weifsen Morin in gelbes wurde von Chevreul nicht beobachtet.

Nach Preifser [1]) kann aus dem Gelbholze ein farbloser organischer Körper dargestellt werden, dadurch, dass man aus dem Auszuge durch Schütteln mit Bleioxydhydrat — oder vielmehr basisch salpetersaurem Bleioxyd, indem dasselbe aus salpetersaurem Bleioxyd durch Fällen mit Ammoniak dargestellt wurde — den Farbstoff niederschlägt, und die gebildete Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, welcher dabei den gelben Farbstoff reduciren und in eine andere Materie verwandeln soll, die, wenn man die filtrirte Flüssigkeit bei abgehaltenem Luftzutritt verdampft, in blass gelblichweifsen Krystallen anschiefst. Diese Materie, von Preifser Morin genannt, ist nach demselben mit dem weifsen Morin von Chevreul identisch, und zeigt das vorhin angegebene Verhalten desselben. In Auflösung der Luft ausgesetzt, verwandelt sie sich jedoch unter Sauerstoffaufnahme in gelbes Morin, welches Preifser Moreïn nennt. Durch Behandlung mit doppelt-chromsaurem Kali findet diese Umwandlung augenblicklich Statt. Das Morin giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen weifsen, das Moreïn einen goldgelben Niederschlag. Diese Angaben bedürfen noch der Bestätigung.

Nach Versuchen von George enthält das Gelbholz 15 Proc. in heifsem Wasser lösliche Stoffe, bestehend aus Gummi, Gerbsäure, Farbestoff und Gallussäure (?). Wird die Gerbsäure durch Fällung mit Leim aus dem Auszuge entfernt, so bleibt der Farbstoff gelöst, welcher dann in Verbindung mit der Gallussäure durch Eisensalze mit dunkelolivengrüner Farbe gefällt wird. Chevreul scheint dagegen anzunehmen, dass auch der Farbstoff durch Leim gefällt werde. Das mit Wasser ausgezogene Holz giebt nach George durch Behandlung mit Alkohol noch 9 Proc. eines dunkelpomeranzengelben harzähnlichen Extractes. Der wässerige Auszug des Gelbholzes ist braungelb, schmeckt bitter und zusammenziehend, und setzt beim Erkalten und beim Stehen einen schmutzig gelben Niederschlag von Morin ab. Durch Alkalien wird seine Farbe rothgelb, durch Säuren blassgelb mit geringer Trübung; mit Zinnchlorür, neutralem und basischem essigsauren Bleioxyd giebt er einen schmutzig gelben reichlichen Niederschlag, mit Alaun einen schwächeren grünlichgelben, und mit schwefelsaurem Eisenoxyd einen starken schmutzig olivengrünen Niederschlag.

Das Gelbholz wird vorzüglich in der Wollenfärberei angewandt, sowohl zu Gelb, als namentlich, in Verbindung mit anderen Farbestoffen, zu gemischten Nüancen, wie Grün, Braun und Schwarz. Als Beize wird Alaun und Weinstein, in manchen Fällen auch Zinnsalz angewandt. Auf Baumwolle giebt es eine wenig haltbare, der Seife nicht widerstehende Farbe, und wird daher hier, wie in der Seidenfärberei, seltener und fast nur zu gemischten Farben benutzt. *Schn.*

Gelbsäure nennt Unverdorben ein Oxydationsproduct des ätherischen Thieröls, welches bei der Destillation desselben mit Salpetersäure gebildet wird, und als ein ölartiger in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslicher, gelb gefärbter Körper von eigenthümlichem der Blausäure ähnlichen Geruch in die Vorlage übergeht. Derselbe verhält sich wie eine Säure, löst sich in Kali leicht und mit gelbbrauner Farbe auf, und wird daraus durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Eine

---

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. LII. S. 381.

neutrale Auflösung des Kalisalzes giebt mit Bleisalzen einen gelben, mit salpetersaurem Silber einen gelbbraunen, und mit Eisenoxydulsalzen einen grauen in Säuren löslichen Niederschlag. Letzterer färbt sich beim Kochen an der Luft gelb. Die Zusammensetzung der Gelbsäure ist unbekannt (s. Thieröl). *H. K.*

Gelenkschmiere *(Synovia)* ist die Flüssigkeit, welche die Gelenkkapseln ausfüllt und die Verminderung der Reibung der knöchernen Gelenkenden bezweckt. Sie wird von der serösen Synovialmembran secernirt und stellt eine farblose oder gelblich gefärbte Flüssigkeit von fadenziehender Beschaffenheit dar. Nach den Untersuchungen von Lassaigne, Boissel, John und Vauquelin kommt die chemische Zusammensetzung der Synovia mit dem Blutwasser überein, nur dass sie, wie es bei anderen Secreten seröser Häute der Fall ist, wasserreicher gefunden wird. Die bedeutende Klebrigkeit und fadenziehende Beschaffenheit blieb hiernach räthselhaft. In neuester Zeit wies Frerichs[1]) nach, dass die Synovia eine beträchtliche Quantität einer durch Essigsäure fällbaren und im Ueberschuss derselben unlöslichen Substanz enthält, die in ihren Eigenschaften mit dem von Scherer beschriebenen Schleimstoff übereinstimmt. Die Bildung des Schleimstoffs in diesen, aller drüsigen Organe entbehrenden, serösen Säcken muss vor der Auflösung der Epithelien, welche sich auf der Synovialhaut beständig neu bilden und abstofsen, durch die alkalische Flüssigkeit abgeleitet werden. Die Menge des Schleimstoffs nimmt daher zu, wenn die Abstofsung der Epithelien beschleunigt wird, wie bei heftigen Bewegungen, während sie unter entgegengesetzten Verhältnissen, wie bei Thieren, die ruhig stehen, abnimmt. Im ersteren Falle ist daher die Synovia dickflüssiger, zäher und reicher an festen Bestandtheilen, im letzteren dagegen dünnflüssiger und wässeriger. Die Quantität der einzelnen Bestandtheile wechselt in der Gelenkschmiere beträchtlich.

John fand in der Synovia von Pferden:

Wasser	92,8
Eiweifs	6,4
Nicht gerinnbare thierische Substanz mit kohlensaurem und salzsaurem Natron	0,6
Phosphorsauren Kalk	0,15
Spuren von Ammoniaksalz und phosphors. Natron	
	99,95

Frerichs fand in der Gelenkflüssigkeit von Ochsen, die auf dem Stalle gehalten (I.), und von solchen, die auf der Weide gewesen waren (II.):

	I.	II.
Wasser	969,90	948,54
Feste Bestandtheile	30,10	51,46
Schleimstoff nebst Epith.	2,40	5,60
Fett	0,62	0,76
Eiweifs und extr. Mat.	15,76	35,12
Salze	11,32	9,98

F.

[1]) Wagner's Handw. der Phys. Bd. III.

Gelin u. Gelacin. Mit dem ersten Namen bezeichnet Kützing die Substanz, aus welcher die Zellen der Tangarten gebildet sind. Sie ist meist weifs, quillt in kaltem Wasser auf, und giebt durch Kochen mit Wasser Gallerte, die von Jodtinctur nicht verändert wird.

Gelacin nennt er eine andere Art von Zellensubstanz, die besonders bei den Gattungen Cuactis, Scytonema und Lyngbya vorkommt und sich von dem Gelin dadurch unterscheidet, dass sie sich mit Salzsäure schön grün färbt. *Wp.*

Gemenge, Gemisch heifsen mehr oder weniger innige Verbindungen heterogener Körper in unbestimmten Verhältnissen, welche, wie sie durch rein mechanische Processe gebildet werden, so in der Regel auch durch mechanische Mittel wieder in ihre Bestandtheile geschieden werden können. Durch Zusammenreiben pulveriger fester Körper gebildete Gemenge lassen sich am leichtesten, z. B. durch Schlämmen und ähnliche Processe, in ihre Bestandtheile zerlegen. Auch sind letztere immer durch das Mikroskop bei hinreichender Vergröfserung erkennbar. Innigere Gemenge oder Gemische, welcher letztere Ausdruck hanptsächlich von flüssigen oder durch Zusammensshmelzen entstandenen festen Gemengen gebraucht wird, sind die Legirungen der Metalle, Mischungen mischbarer Flüssigkeiten, z. B. von Alkohol und Aether, oder von Gasen (atmosphärische Luft), welche dabei nicht chemisch auf einander einwirken. Wenn bei sehr innigen Gemengen die Gewichtsverhältnisse der constituirenden näheren Bestandtheile den Aequivalentzahlen derselben nahe kommen, so ist es häufig schwer zu entscheiden, ob man es mit einer blofsen Mischung oder mit einer wahren chemischen Verbindung zu thun hat, was unter Anderen Veranlassung gab, dass man die atmosphärische Luft eine Zeitlang für eine chemische Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff ansah. *H. K.*

Gentiana. Eine der natürlichen Pflanzenfamilie der Gentianeen angehörige Gattung, aus der 5. Classe und 2. Ordnung des Linne'schen Systems. Die zahlreichen Species derselben zeichnen sich besonders durch einen eigenthümlichen, bitteren Bestandtheil aus, welchen sie vorzugsweise in ihrer Wurzel enthalten, und welcher bald Gentianbitter bald Gentianin (s. diese Artikel) genannt wird, ohne jedoch von ihm im völlig isolirten Zustande schon richtige Kenntniss zu haben. Ob er in allen Species von einerlei Beschaffenheit ist, kann noch nicht gesagt werden, indem man ihn bis jetzt nur aus denen darzustellen gesucht hat, welche medicinische Anwendung finden, deren specifisch wirksamer Bestandtheil er ohne Zweifel ist, nämlich 1) aus *Gentiana lutea*, wovon die Wurzel unter dem Namen rothe Enzianwurzel allgemein bekannt ist, und in welcher Henry und Caventou bei der Analyse fanden: Gentianin, Vogelleim, unkrystallisirbaren Zucker, grünes Fett, einen flüchtigen Riechstoff, braunes Extract, Gummi und Holzfaser. — Anstatt derselben werden auch die Wurzeln von *Gentiana punctata*, *G. pannonica* und *G. purpurea*, welche wenig verschieden sind, an den Orten substituirt, wo diese wachsen. 2) *Gentiana cruciata*, deren Wurzel 1840 von Lalie unter dem Namen Kreuz-Enzianwurzel gegen Hundswuth empfohlen worden ist. 3) *Gentiana Chirayita*, deren höchst bitter schmeckende Stengel, Chirayitastengel genannt, von Boutron-Charlard und von

Lassaigne und Boissel analysirt worden sind, aber mit so unbestimmten Resultaten, dass sie hier übergangen werden können. Das von Mowbrey darin angeblich gefundene und als schwefelsaures Salz in den Handel gebrachte Chirayitin ist nach Schweitzer Chinin, aber dies ist nicht in den Chirayitastengeln enthalten. *Wrs.*

Gentianbitter s. Gentianin.

Gentianin. Die verschiedenen Species der Gattung Gentiana, namentlich die so allgemein gebräuchlichen Wurzeln der *Gentiana lutea*, enthalten unbedingt einen eigenthümlichen Bestandtheil, welcher ihren bitteren Geschmack begründet, und welcher den Namen Gentianin verdient. Aber es ist allen bisherigen Bestrebungen noch nicht geglückt, diesen Bestandtheil daraus rein darzustellen. Schon vor vielen Jahren stellte Braconnot aus der Wurzel der *Gentiana lutea* eine extractförmige Masse dar, welcher er den Namen Gentianbitter gab, die aber nicht der bittere Körper in völlig isolirter Gestalt seyn konnte. 1822 gelang es Henry und Caventou, aus derselben Wurzel einen in gelben Nadeln krystallisirenden, bitter schmeckenden, organischen Körper abzuscheiden, in welchem sie und Andere den gesuchten Körper aufgefunden zu haben glaubten, bis Trommsdorff und nachher Lecomte zeigten, dass diese Nadeln in völlig reinem Zustande ganz geschmacklos sind, so dass sie also einen anderen, im Uebrigen sehr interessanten Bestandtheil der Wurzel ausmachen, für welchen Lecomte sehr zweckmäfsig den Namen Gentisin vorschlägt, und von dem nachher die Rede seyn wird. Dulk suchte den bitteren Bestandtheil auf die Weise zu isoliren, dass er aus der Wurzel der *Gentiana lutea* ein Alkoholextract bereitete, dieses mit Wasser auszog und die Lösung gähren liefs. Die gegohrene und filtrirte Flüssigkeit wurde mit Bleioxydhydrat digerirt, der gelbe Niederschlag rasch ausgewaschen, ausgepresst, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit abfiltrirt, verdunstet, der Rückstand mit Alkohol behandelt, und die Lösung filtrirt und verdunstet. Auf diese Weise bekam er den bitteren Bestandtheil in Gestalt einer klaren, braungelben, trocknen, sehr hygroskopischen, höchst bitter schmeckenden Masse, die sich leicht in Wasser, aber nicht in absolutem Alkohol auflöste, und deren Lösung sehr sauer reagirte. — Es steht daher zu wünschen, dass zukünftige Studien dieses wichtigeren und unstreitig die medicinischen Wirkungen begründenden Bestandtheils der Wurzel den gegenwärtigen Anforderungen genügende Resultate geben möge. *Wrs.*

Gentisin ist derjenige Bestandtheil der Wurzel von *Gentiana lutea*, welcher bei seiner ersten Entdeckung irrthümlich für den bitteren und wirksamen gehalten wurde. Am gründlichsten ist er kürzlich unter Redtenbacher's Leitung von Baumert studirt worden, aus dessen Angaben das Folgende entnommen worden ist.

Es wird auf folgende Weise dargestellt: die gepulverte Wurzel wird mehrere Tage lang mit kaltem Wasser macerirt, dann ausgepresst, getrocknet und mit Alkohol erschöpft. Die Alkohollösungen werden durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand bis zur Syrupconsistenz verdunstet und mit Wasser aufgerührt, wodurch man eine trübe, lehmartige Mischung erhält, welche sich erst nach langer Zeit in eine klare Flüssigkeit und in einen Absatz theilt, den man, zur mög-

lichsten Entfernung des Bitterstoffes, wiederholt mit Wasser auswäscht, worauf er mit Harz, Fett und Bitterstoff verunreinigtes Gentisin ist. Zur weiteren Reinigung wird es zuerst mit Aether behandelt und dann oft wiederholt mit Alkohol umkrystallisirt. Lecomte behandelt die Wurzel sogleich mit Alkohol und die erhaltene Tinctur ganz nach demselben Verfahren. Baumert bekam nur 1 Drachme aus 20 Pfund Wurzeln und Lecomte doppelt so viel.

Das Gentisin hat folgende Eigenschaften: es bildet feine, lange, leichte, gelbe, völlig geschmacklose Nadeln, ist luftbeständig, und so schwer löslich in Wasser, dass 1 Thl. davon 3630 Theile Wasser von + 16° erfordert. Von Aether wird es nur schwierig, am leichtesten von siedendem Wasser aufgelöst. Alkalien lösen es leicht und mit reicher goldgelber Farbe auf. Es enthält kein Wasser, fängt bei + 200° an, matt und braun zu werden, und fängt bei + 300° bis + 340° an, theilweise in gelben Dämpfen zu sublimiren, wobei indess der gröſste Theil davon zersetzt wird. Nach Lecomte hat es auf den thierischen Organismus durchaus keine Wirkungen. Es besteht nach Baumert aus:

	gefunden.	berechnet.
14 Aeq. Kohlenstoff . .	65,06	65,11
5 » Wasserstoff .	4,16	3,87
5 » Sauerstoff . .	30,78	31,02

Atomgewicct = 1612,5. Es ist schwer zu entscheiden, welcher Classe von Pflanzenstoffen das Gentisin angehört, indem es sich in seinen chemischen Eigenschaften ganz eigenthümlich und so darstellt, als wäre es bestimmt, zugleich mehreren Classen anzugehören. Es hat auf Pflanzenfarben keine Wirkung, und würde demnach zu den indifferenten Pflanzenstoffen zu rechnen seyn. Aber es scheint sich auch mit Säuren vereinigen zu können, wiewohl es schon wegen seiner Zusammensetzung keine Pflanzenbase seyn kann. Die charakteristischsten Verbindungen geht es jedoch mit Basen ein, welche selbst krystallisirt erhalten werden können, so dass es nach ihnen unbedingt den Säuren beigezählt werden muss, wiewohl es darunter zu den schwachen gehört, indem es allerdings wohl Kohlensäure austreiben kann, aber auch durch diese wieder ausgetrieben wird, so lange seine Verbindungen nicht lufttrocken sind. Die erste krystallisirte Verbindung wurde von Lecomte mit Natron hervorgebracht, zusammengesetzt aus 6,81 Proc. Natron und 93,19 Proc. Gentisin. Döbereiner gab ihm daher bei der Aufnahme in sein Apothekerbuch den Namen Gentisinsäure, zählte es aber, weil es selbst gelb ist und mit ungefärbten Basen gelbe Verbindungen bildet, zu den Farbstoffen, wozu sich auch Baumert zu bekennen geneigt ist. Derselbe hat eine groſse Anzahl von den Verbindungen des Gentisins dargestellt, beschrieben und analysirt. Um die Zusammensetzung derselben mit einfachen Formeln kurz und klar darzustellen, so wollen wir 1 At. Gentisin darin mit Gt bezeichnen.

Baumert hat drei Verbindungen des Gentisins mit Natron hervorgebracht, und die vorher von Lecomte untersuchte ist eine vierte. Sie krystallisiren leicht in goldgelben Nadeln mit und ohne Krystallwasser, im ersteren Falle verwittern sie. Von Wasser werden sie leichter als Gentisin selbst aufgelöst, die Lösung aller reagirt alkalisch, zieht leicht Kohlensäure aus der Luft an, wodurch, gleichwie durch alle Säuren, das Gentisin verdrängt und abgeschieden wird.

Selbst durch Verdünnen mit vielem Wasser werden sie in Natron und in sich abscheidendes Gentisin getheilt. Von Alkohol werden sie ebenfalls leicht aufgelöst, durch Auswaschen und Umkrystallisirungen vermindert sich aber der Gehalt an Natron unaufhörlich, bis zuletzt reines Gentisin übrig geblieben ist. NaO + 3 Gt wird erhalten, wenn man Gentisin und kohlensaures Natron mit 90procentigem Alkohol anhaltend kocht, die gebildete goldgelbe Lösung filtrirt und erkalten lässt, wobei die Verbindung in Nadeln daraus anschiefst, welche mit absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Sie ist wasserfrei. NaO + 2 Gt + 8 aq. wird erhalten, wenn man die vorhergehende Verbindung in Alkohol löst, die Lösung mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in Wasser so vorsichtig vermischt, dass kein Gentisin abgeschieden wird, das Gemisch eintrocknet, den Rückstand mit absolutem Alkohol auskocht und die beim Erkalten daraus anschiefsenden Krystalle noch einmal mit absolutem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält goldgelbe Nadeln, welche an der Luft verwittern und durch Trocknen bei + 100° eine braune Farbe annehmen. NaO + Gt scheint nicht zu existiren, denn als Baumert Gentisin in kaustischem Natron auflöste, die Lösung eintrocknete und mit absolutem Alkohol behandelte, bekam er auch nach diesem Verfahren die Verbindung: NaO + 2 Gt + 8 aq. Inzwischen hat Lecomte seine oben erwähnte Verbindung auf dieselbe Weise hervorgebracht, deren Zusammensetzung ziemlich der Formel 2 NaO + 7 Gt. entspricht, so dass also geringe und kaum deutliche Abweichungen bei einerlei Bereitungsweise ungleiche Verbindungen zur Folge haben können. NaO + 6 Gt + aq. wird erhalten, wenn man eine Lösung von Gentisin in Alkohol mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in Wasser vermischt, ohne dass sich Gentisin abscheidet, das Gemisch eintrocknet und den Rückstand mit Alkohol auskocht, woraus sich dann die Verbindung beim Erkalten in goldgelben Nadeln absetzt. Baumert glaubt, dass durch Abänderungen in der Darstellungsweise noch mehrere proportionirte Verbindungen erhalten werden können.

Die Verbindungen des Gentisins mit Kali stimmen in ihren Eigenschaften und selbst in ihrer Krystallform mit denen der Natronverbindungen so überein, dass dem bereits Gesagten wenig hinzuzufügen ist. KO + 4 Gt + 3 aq. wird erhalten, wenn man eine Lösung von Gentisin, im Alkohol mit einer Lösung von kohlensaurem Kali in Wasser vermischt, aber so, dass dadurch kein Gentisin abgeschieden wird, das Gemisch eintrocknet und den Rückstand mit 90procentigem Alkohol auszieht, aus dessen Lösung dann die Verbindung nach längerer Zeit in goldgelben, sternförmig gruppirten Nadeln anschiefst. 2 KO + 5 Gt + 16 aq. bildet sich, wenn man Aetzkali und Gentisin mit Alkohol von 90 Proc. so lange Zeit kocht, bis sich alles Gentisin aufgelöst hat. Aus der Lösung setzt sich dann diese Verbindung beim Erkalten in goldgelben, seideglänzenden Nadeln ab KO + 2 Gt + 5 aq. wird aus der Mutterlauge der vorhergehenden Verbindung erhalten, wenn man sie von Neuem krystallisirt und die Krystalle durch Auswaschen mit Alkohol reinigt. KO + Gt konnte nicht erhalten werden.

Mit Baryt ist nur eine Verbindung = BaO + Gt dargestellt; sie wird erhalten, wenn man eine Lösung von Gentisin in Alkohol mit Barytwasser vermischt. Es entsteht ein flockiger orangerother Niederschlag, der beim Trocknen sehr zusammenschrumpft. In feuch-

tem Zustande absorbirt er rasch Kohlensäure, wodurch er sich in kohlensauren Baryt und in abgeschiedenes Gentisin verwandelt.

Mit Bleioxyd wurden mehrere Verbindungen erhalten. Eine Lösung von Gentisin in Alkohol wird nicht durch Bleizucker gefällt, aber auf Zusatz von Ammoniak entsteht sogleich, sowie auch direct durch basisches essigsaures Bleioxyd ein voluminöser orangerother Niederschlag, dessen Zusammensetzung je nach den Umständen verschieden ist. Er ist 2 PbO + Gt, wenn man die Lösung des Gentisins in Alkohol mit wenig Ammoniak vermischt nnd dann neutrales essigsaures Bleioxyd hinzufügt. 11 PbO + 6 Gt schlägt sich nieder, wenn man eine Lösung von zweifach-basischem essigsauren Bleioxyd in Wasser mit einer Lösung von Gentisin in Alkohol versetzt, ohne dass alles Gentisin ausgefällt wird. Baumert giebt an, auch 7 PbO + 4 Gt und 13 PbO + 8 Gt erhalten zu haben, aber er hat nichts Specielles darüber mitgetheilt.

Das Gentisin giebt mit Kupfersalzen grüne und mit Eisensalzen rothbraune Niederschläge, welche aber nicht untersucht worden sind. Mit Silberoxyd konnte keine Verbindung erhalten werden, weil das Gentisin darauf reducirend einwirkt.

Verhalten des Gentisins gegen Säuren. Salzsäure, Essigsäure und schweflige Säure zeigen keine Wirkung auf Gentisin und lösen es in verdünntem Zustande auch nicht merklich mehr, als Wasser, auf. Mit verdünnter Schwefelsäure kann das Gentisin anhaltend gekocht werden, ohne dass es sich verändert und, wie man nach der Zusammensetzung hätte erwarten sollen, in Traubenzucker verwandelt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Gentisin mit gelber Farbe auf, und Wasser schlägt es unverändert daraus wieder nieder. Wasserfreie Schwefelsäure bildet mit Gentisin eine olivengrüne Flüssigkeit, woraus sich das Gentisin durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt ebenfalls wieder herstellen lässt. Salpetersäure von 1,43 specif. Gew. löst das Gentisin mit prachtvoll dunkelgrüner Farbe auf, und aus der Lösung scheidet Wasser, wenn man es allmälig und unter stetem Umrühren hinzusetzt, ein grünes Pulver ab, welches Baumert

Nitrogentianin nennt, und welches er aus $C_{14}H_5NO_{10}$ zusammengesetzt fand, wonach es als eine Verbindung von 1 Atom Gentisin und 1 Atom Salpetersäure betrachtet werden könnte. Aber nach dem Trocknen bei + 100° im luftleeren Raume besteht es aus $C_{14}H_4NO_9$, wonach sich bei der Bildung H und O als Wasser abgeschieden haben, nach Baumert das H aus dem Gentisin und das O aus der Salpetersäure; die grüne Verbindung ist also nicht $GtNO_5$, sondern $= C_{14}H_4O_5 + NO_4 + HO$, oder wie sie Baumert nach der Substitutions - Theorie betrachtet $= C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O_5 + HO$.

Durch Alkalien, selbst durch das Ammoniak der Luft geht die Farbe in Roth über. — Eine verdünntere Salpetersäure löst Gentisin mit gelber Farbe auf und Wasser scheidet es wieder daraus ab. Eine sehr schwache Salpetersäure hat gar keine Wirkung auf Gentisin. Rothe rauchende Salpetersäure wirkt so heftig darauf ein, dass selbst eine Feuererscheinung dabei stattfinden und ein Theil verkohlt werden kann. Geschieht die Behandlung so vorsichtig, dass dies nicht stattfindet, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, aus welcher Wasser ein gelbes Pulver niederschlägt, welches unter einem Mikroskope

gelbe Prismen sind, gemengt mit amorphen Theilen, die mit Wasser ausgewaschen werden können, worauf sich die Prismen aus $C_{14}H_4NO_{10}$ zusammengesetzt zeigen. Bei einer zweiten Bereitung mit einer noch concentrirteren Säure wurde ein aus $C_{14}H_3NO_{11}$ bestehendes Product erhalten. Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure geht das Gentisin zuletzt in nur gasförmige Producte über; Oxalsäure wird nach Baumert niemals dabei gebildet.

Leitet man Chlorgas in eine Lösung von Gentisin in Alkohol, so scheiden sich allmälig hellgelbe Flocken ab, welche Chlor enthalten, aber im Uebrigen nicht genauer studirt sind.

Durch Schmelzen mit kaustischem Kali scheint das Gentisin, aufser anderen Producten, eine eigenthümliche in Nadeln krystallisirende Säure zu bilden, welche nicht Oxalsäure seyn soll, aber wegen Mangel an Material nicht genau studirt wurde. *Wrs.*

Geokronit. Der Name dieses von Svanberg zu Sala in Schweden entdeckten Minerals ist von γή, Erde (mit deren Planetzeichen man früher das Antimon bezeichnete), und von χρόνος, Saturn, (dessen Zeichen dem Blei gegeben wurde) abgeleitet. Berzelius hat aus Svanbergs Analyse die Formel $PbS . SbS_3 + 4PbS$ entwickelt, welche auch $5PbS . SbS_3$ geschrieben werden kann. Hiermit stimmt auch die Zusammensetzung des später zu Meredo in der spanischen Provinz Gallizien und des bei Pietrosanto im Toskanischen gefundenen, von Sauvage und Kerndt analysirten Geokronit überein. In dem Geokronit von Sala und Pietrosanto ist ein Theil des Antimons durch Arsenik ersetzt, was im Geokronit von Meredo nicht der Fall ist. — Bildet gewöhnlich licht bleigraue, metallisch glänzende derbe Massen, mit unebenem ins Splitterige gehenden Bruch. Härte zwischen Gyps und Kalkspath. Specif. Gew. = 6,43 — 6,47; das des Gew. von Sala nach Svanberg = 5,88, nach Kerndt = 6,54. Der Geokronit von Pitrosanto kommt krystallisirt vor [1]. *Th. S.*

Georginenöl, syn. mit Dahlienöl. Bd. II. S. 417.

Gepaarte Verbindungen. Unter Paarung (*Accomplement*) versteht man eine besonders bei organischen Körpern sehr häufig vorkommende Verbindungsweise, welche zuerst bei den gepaarten Säuren beobachtet ist, und deren Eigenthümlichkeit bei diesen hauptsächlich darin besteht, dass Körper verschiedener Zusammensetzung, gewöhnlich Kohlenwasserstoffe oder deren Oxyde mit organischen sowohl wie mit unorganischen Säuren eine innige Verbindung eingehen, ohne, wenigstens in der Regel, auf die Sättigungscapicität derselben einen Einfluss zu üben. Sie bilden gewissermaafsen einen integrirenden unzertrennlichen Bestandtheil der Säure, womit sie gepaart sind, welcher mit ihr in alle ihre Verbindungen übergeht, und werden daher in Bezug auf die gepaarte Säure mit dem Namen Paarling (Copule) bezeichnet. Eine zweite Eigenthümlichkeit der gepaarten Säuren, wie der gepaarten Verbindungen überhaupt drückt sich darin aus, dass sie sich eben so wenig in ihre beiden näheren Bestandtheile zerlegen lassen, als es nur in wenigen Fällen gelingt, sie direct aus denselben zusam-

---

[1]) Kerndt in Pogg. Ann. Bd. LXV. S. 302.

menzusetzen. Sie unterscheiden sich hierdurch wesentlich von den Salzen, und es ist sehr zweifelhaft, ob bei der Paarung überhaupt noch von einem elektrochemischen Gegensatze die Rede seyn kann.

Jene eigenthümliche Verbindungsweise wurde zuerst von Liebig erkannt, als er von der Mandelsäure nachwies, dass sie als eine Verbindung von Ameisensäure und Bittermandelöl betrachtet werden müsste. Die damals sehr auffallende Erscheinung, dass eine Säure, wie hier die Ameisensäure sich mit einem anderen Oxyde vereinigt, ohne ihre sauren Eigenschaften noch ihre Sättigungscapicität einzubüfsen, hat, seitdem man aufmerksamer auf diese Verbindungsweise geworden ist, nachher noch zu einer Menge ähnlicher Beobachtungen Veranlassung gegeben; namentlich ist die Entdeckung der gepaarten Unterschwefelsäuren, der Naphthalin-, Benzidunterschwefelsäure und Isäthionsäure für die Erkenntniss des chemischen Charakters dieser Körperclasse von grofser Bedeutung gewesen.

Bei der Paarung tritt ferner der höchst merkwürdige Umstand ein, dass die Säure, womit der Paarling in Verbindung tritt, durch die Aufnahme dieses indifferenten Körpers sehr häufig eine bei weitem gröfsere Beständigkeit und stärkeres Vereinigungsbestreben erlangt, als sie an und für sich besitzt. Dies zeigt sich am auffallendsten bei den gepaarten Unterschwefelsäuren, von denen die meisten hinsichtlich der genannten Eigenschaften den stärkeren unorganischen Säuren sich an die Seite stellen, während die Unterschwefelsäure allein bekanntlich mit verhältnissmäfsig nur schwacher Verwandtschaft begabt ist, und in wässeriger Lösung schon bei einer Temperatur von 100° C. der Zersetzung unterliegt.

Aufser den gepaarten Säuren sind in neuerer Zeit auch gepaarte Basen und andere gepaarte Körper indifferenter Natur entdeckt, deren erstere auschliefslich aus Ammoniak und einem Paarlinge bestehen, welcher, wie im Anilin, ein Kohlenwasserstoff ist, in den meisten vegetabilischen Salzbasen aber von einer sauerstoffhaltigen Verbindung ausgemacht wird. Zu den indifferenten gepaarten Verbindungen gehören aller Wahrscheinlichkeit nach die meisten der sogenannten indifferenten Pflanzenstoffe, wie Zucker, Gummi, Stärke, Amygdalin u. a., doch sind erst wenige derselben so genau bekannt, dass man sich von ihrer rationellen Zusammensetzung Rechenschaft geben kann. Von grofser Wichtigkeit ist in dieser Beziehung die neueste Untersuchung Piria's über die Metamorphosen des Salicins, welche auf unzweideutige Weise darzulegen scheint, dass dieser Körper eben als eine solche gepaarte Verbindung von Zucker mit Saligenin betrachtet werden muss. Andere Verbindungen etwas verschiedener Art sind das Sulfobenzid, Nitrobenzid, schwefeligsaure Kohlensuperchlorid u. s. w., ebenfalls neutrale und indifferente Verbindungen, worin aber der mit dem Paarling verbundene Körper eine Säure ist, deren saure Eigenschaften durch den Paarling völlig neutralisirt zu seyn scheinen.

Ueber die Art und Weise, wie gepaarte Verbindungen hervorzubringen sind, lässt sich im Allgemeinen als Erfahrungssatz hinstellen, dass die Vereinigung in der Regel nur dann erfolgt, wenn der zu paarende Körper mit dem Paarlinge im status nascens zusammentrifft. Ameisensäure und Bittermandelöl vereinigen sich nicht, auch wenn man sie stundenlang zusammen erhitzt; wird aber eine Mischung von Bittermandelöl und Cyanwasserstoffsäure mit Salzsäure erwärmt, also einer

Zersetzung unterworfen, wobei sich die Blausäure allein in Ameisensäure (und Ammoniak) verwandelt, so ist dadurch die obige Bedingung zur Bildung der Mandelsäure gegeben. Ein ganz ähnliches Beispiel der Art liefert die Entstehung der Essigsäure (wenn man sie als gepaarte Oxalsäure betrachten will) aus Cyanmethyl, mit dem Unterschiede, dass bei der Zersetzung desselben durch Kali oder Säuren beide, das Methyl sowohl wie die Oxalsäure, sich im status nascens befinden. Eben so wenig wie das Methyl und Oxalsäure lassen sich die gepaarten Unterschwefelsäuren direct zusammensetzen; die meisten derselben werden dadurch erhalten, dass man concentrirte Schwefelsäure mit einem Körper zusammenbringt, welcher Wasserstoff hergiebt, um mit 2 Aeq. Schwefelsäure, Wasser und Unterschwefelsäure zu bilden, welche letztere dann gewissermafsen die Stelle des Wasserstoffs in jenem einnimmt.

Von den Bedingungen, welche die Bildung gepaarter Basen begünstigen, sind bis jetzt erst wenige bekannt. Manche derselben wie das Thiosinnamin, der Harnstoff, und die gepaarten Platinbasen entstehen durch unmittelbare Vereinigung des Ammoniaks mit denjenigen Körpern, welche hernach den Paarling ausmachen; hierbei scheint jedoch eine Umlagerung der Atome stattzufinden, denn es gelingt nachher nicht mehr, die gepaarte Basis in die beiden Körper, woraus sie entstanden, zu zerlegen. Einen zweiten Weg zur Gewinnung gepaarter Basen bietet das Verhalten der durch Einwirkung concentrirter kochender Salpetersäure auf verschiedene Kohlenwasserstoffe entstehenden Nitroverbindungen gegen Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium dar, und zwar dadurch, dass letzteres die Atomgruppe NO_4 unter Ausscheidung von Schwefel in Wasser und Amid verwandelt, welches alsdann mit dem Paarlinge des vorigen Körpers vereinigt bleibt, und damit in ähnlicher Verbindung gedacht werden kann, wie wir uns das Ammoniak als das Amid des Wasserstoffs vorstellen. Die Erkenntniss dieser zuerst von Zinin beobachteten Metamorphose hat bereits zur Entdeckung vieler neuer organischen Basen geführt.

Eine der charakteristischsten Eigenschaften der gepaarten Verbindungen, welche zugleich vom höchsten wissenschaftlichen Interesse ist, weil sie über die chemische Constitution einer Menge organischer Verbindungen Aufschluss ertheilt, besteht darin, dass in den Paarlingen ein Austausch des Wasserstoffs gegen Chlor und andere, selbst zusammengesetzte Körper vor sich gehen kann, ohne dass dadurch der chemische Charakter der ganzen gepaarten Verbindung bis zu einem gewissen Grade hin ein wesentlich anderer wird. Am auffallendsten zeigt sich diese mit dem Namen Substitution bezeichnete Erscheinung beim Anilin, dessen basische Eigenschaften nicht vernichtet werden, wenn ein oder zwei Aequiv. Chlor, Brom etc. für eben so viele Wasserstoffäquivalente im Paarlinge eintreten. Dass in diesem Substitutionsproduct das Chlor nicht wie bei den Chloriden der unorganischen Radicale, als negatives Glied enthalten ist, kann um so weniger in Zweifel gezogen werden, als eine rückwärts schreitende Metamorphose, z. B. die Reproduction des Anilins aus Bibromanilin durch unmittelbare Einwirkung des Wasserstoffs (im *status nascens*) mit Leichtigkeit vor sich geht (A. W. Hofmann u. Kolbe). Man hat aus diesen und ähnlichen Beobachtungen den Schluss ziehen wollen, dass der Charakter einer chemischen Verbindung weniger von der Natur als der Lagerung der

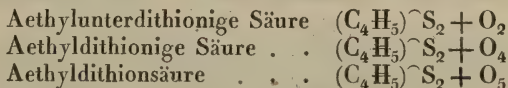
sie constituirenden Elemente abhängig ist; allein gerade das Anilin mit seinen Substitutionsproducten widerspricht dieser Ansicht auf's Entschiedenste; denn wie schon das Bromanilin eine schwächere Basis ist als das Anilin, und das Bibromanilin in dieser Hinsicht wieder dem Bromanilin nachsteht, so besitzt das Tribromanilin gar keine basischen Eigenschaften mehr; das Anilin ist durch den Austausch dreier Aequivalente Wasserstoff gegen Brom in einen gänzlich indifferenten Körper verwandelt, was offenbar nicht stattfinden würde, wenn das Brom den Wasserstoff in jeder Beziehung verträte.

Von gröfster Wichtigkeit für die Geschichte der gepaarten Verbindungen sind die von Dumas an der Essigsäure beobachteten Substitutionserscheinungen. Die Beobachtung, dass in der Essigsäure ein Austausch dreier Aequiv. Wasserstoff gegen eine gleiche Zahl Chloräquivalente vor sich geht, und dass dadurch eine der Essigsäure nahezu gleiche Säure von derselben Sättigungscapacität entsteht, welche sich wiederum durch Einwirkung des Wasserstoffs im *status nascens* in Essigsäure zurückführen lässt, steht so wenig im Einklange mit den bisherigen Vorstellungen von der Unveränderlichkeit der zusammengesetzten Radicale, dass selbst Berzelius die Existenz des Acetylradicals $= C_4H_3$ in Zweifel zog und die Hypothese aufstellte, die Essigsäure möchte eine gepaarte Oxalsäure seyn, welche Methyl als Paarling enthält. Die Substitutionen würden sich dieser Ansicht zu Folge ausschliefslich auf den Paarling der Oxalsäure erstrecken, während letztere, die den Charakter der Gesammtverbindung vorzugsweise hervorruft, unverändert bleibt.

Die Annahme, dass Methyl in der Essigsäure präexistire, kann gegenwärtig kaum noch in Zweifel gezogen werden, seitdem man in der Chlorkohlenunterschwefelsäure und Methylunterschwefelsäure zwei der Chloressigsäure und Essigsäure ganz analoge Verbindungen entdeckt hat, seitdem ferner die Bildung der Essigsäure aus Cyanmethyl und wiederum die Umwandlung des letzteren in Essigsäure beobachtet ist, und seitdem man gar das Methyl direkt aus der Essigsäure abgeschieden hat. Jener Hypothese gemäfs würden das Aldehyd, die acetylige Säure, das Acetylsulfid u. s. w. als gepaarte Methylverbindungen eben so vieler bis jetzt unbekannter Körper: C_2O; C_2O_2; C_2S_3 zu betrachten seyn; eine Annahme, welche zu viele hypothetische Verbindungen voraussetzt, um ihr ohne Weiteres beipflichten zu können. Nach einer anderen Betrachtungsweise, welche diese Schwierigkeiten beseitigt und sich näher an die Acetyltheorie anschliefst, ist das Acetyl ein gepaartes Radical, welches Methyl als Paarling enthält, verbunden mit dem Radical der Oxalsäure $= (C_2H_3)^\frown C_2$. Obwohl ein solches gepaartes Radical, von dem man erwarten darf, dass es im freien Zustande grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff, Chlor u. s. w. äufsert, da selbst die erste Oxydationsstufe desselben das Aldehyd: $HO . (C_2H_3)^\frown C_2O$ noch starke Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, bis jetzt nicht isolirt ist, so giebt doch das Kakodyl, welches gleichfalls als ein gepaartes Radical betrachtet werden muss, worin 2 Aeq. Methyl den Paarling von 1 Aeq. Arsenik ausmachen, Hoffnung, dass die Abscheidung des Acetyls aus seinen Verbindungen gelingen werde. Die obige Formel des Acetyls $(C_2H_3)^\frown C_2$ spricht aufs bestimmteste die Rolle und die Eigenschaften aus, welche jedem der beiden Glieder zukommen, denn wie im Kakodyl $(C_2H_3)_2^\frown As$ vorzugsweise das Arsenik das Bestreben, sich mit Sauerstoff, Schwefel u. s. w. zu vereinigen, bedingt, so bildet auch hier das Glied C_2 aus-

schliefslich den Angriffspunkt der Verwandtschaft für jene Elemente, während das Glied C_2H_3 gewissermafsen nur ein Anhängsel desselben ausmacht. Wie wenig letzteres auf den Charakter und die Eigenschaften irgend einer Verbindung des ganzen Radikals, z. B. der Essigsäure, von Einfluss seyn kann, ergiebt sich aus der Zusammensetzung der verwandten Säuren wie der Ameisensäure $HO . H^\frown C_2O_3$ oder Metacetonsäure $HO . (C_4H_5)^\frown C_2O_3$, deren Radikale das Glied C_2 gemeinschaftlich besitzen, und nur durch verschiedene Paarlinge sich unterscheiden. Wäre es denkbar, dass diese drei so verschieden zusammengesetzte Säuren und sogar die lange Reihe derjenigen Säuren, welche wir unter die allgemeine Formel $(C_2H_2)n + O_4$ zusammenfassen, eine so auffallende Uebereinstimmung zeigen, wenn eben die Glieder, wodurch sie von einander abweichen, die Paarlinge, einen gleichen Antheil an der Ertheilung ihrer generellen Charaktere besäfsen, wie der gemeinsame Bestandtheil C_2? Diese Ansicht findet auch noch dadurch eine weitere Bestätigung, dass in einem solchen gepaarten Radikale Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor, Brom u. s. w. vor sich gehen können, ohne dass dies eine Aenderung in der Lage der diese Atomgruppe constituirenden Bestandtheile zur Folge hat.

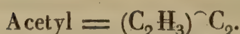
Die Zahl der organisehen Säuren mit gepaartem Radikal, worin der Paarling an das Oxatyl: C_2, das Radikal der Oxalsäure, gebunden ist, scheint sehr grofs zu sein, auch die Benzoesäure, Toluylsäure und Cuminsäure werden als Oxydationsstufen der Radikale $(C_{12}H_5)^\frown C_2$; $(C_{14}H_7)^\frown C_2$ und $(C_{18}H_{11})^\frown C_2$ betrachtet werden müssen. — Gleich dem Oxatyl und Arsenik bildet auch der Schwefel in Verbindung mit den nämlichen Kohlenwasserstoffen gepaarte Radikale. Dahin gehört unter anderen das Radikal der Methyldithionsäure $(C_2H_3)^\frown S_2 + O_5$ und der Aethyldithionsäure, von welcher letzteren bereits drei Oxydationsstufen bekannt sind, nämlich die

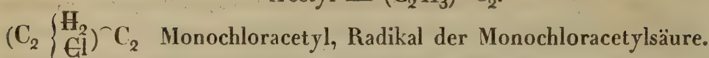


Aethylunterdithionige Säure	$(C_4H_5)^\frown S_2 + O_2$
Aethyldithionige Säure . . .	$(C_4H_5)^\frown S_2 + O_4$
Aethyldithionsäure	$(C_4H_5)^\frown S_2 + O_5$

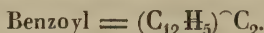
Auch die durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Benzol, Naphthalin und andere Kohlenwasserstoffe erzeugten Unterschwefelsäuren lassen sich den obigen Verbindungen anreihen, wenn man darin die Radikale $(C_{12}H_5)^\frown S_2$, $(C_{20}H_{15})^\frown S_2$ und ähnliche annehmen will. Es wäre von grofser Wichtigkeit, diese Radikale zu isoliren und durch besondere Versuche zu bestimmen, ob vielleicht das zweifach Schwefeläthyl und Schwefelmethyl als Radikale der Aethyl- und Methyldithionsäuren betrachtet werden dürfen, oder ob sie nur isomere Verbindungen sind. Es läfst sich endlich kaum bezweifeln, dass aufser dem Oxatyl, dem Arsenik und Schwefel, auch noch andere Elemente, z. B. Selen, Phosphor und Antimon fähig sind, ähnliche gepaarte Radikale zu bilden.

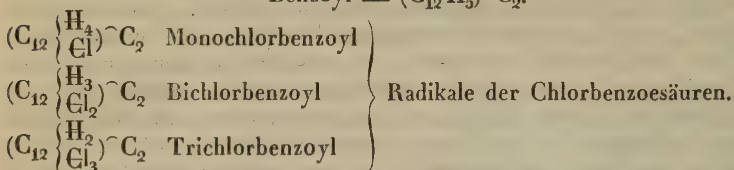
Diejenigen Radikale, welche in Folge der Substitutionen entstanden sind, lassen sich als sekundäre bezeichnen im Gegensatz zu den primären, deren Paarlinge immer von einem Kohlenwasserstoffe ausgemacht werden. Als sekundäre aus dem Acetyl und Benzoyl abgeleitete Radikale würden unter andern zu betrachten seyn:

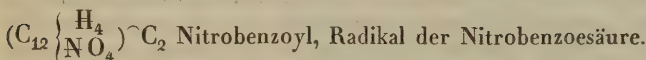

Acetyl $= (C_2 H_3)^\frown C_2$.

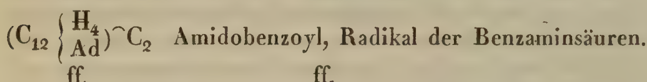

$(C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right.)^\frown C_2$ Monochloracetyl, Radikal der Monochloracetylsäure.


$(C_2 Cl_3)^\frown C_2$ Trichloracetyl, Radikal der Trichloracetylsäure.

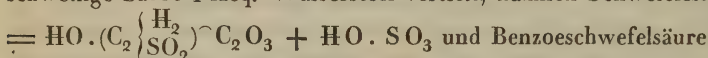

Benzoyl $= (C_{12} H_5)^\frown C_2$.


$(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right.)^\frown C_2$ Monochlorbenzoyl
$(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix} \right.)^\frown C_2$ Bichlorbenzoyl
$(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right.)^\frown C_2$ Trichlorbenzoyl
} Radikale der Chlorbenzoesäuren.


$(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right.)^\frown C_2$ Nitrobenzoyl, Radikal der Nitrobenzoesäure.


$(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Ad \end{matrix} \right.)^\frown C_2$ Amidobenzoyl, Radikal der Benzaminsäuren.
ff. ff.

Der obigen Betrachtungsweise gemäfs sind die Schwefelessigsäure und Benzoeschwefelsäure Doppelsäuren, bestehend aus Schwefelsäure und den gepaarten Säuren mit sekundärem Radikal, in welchem 1 Aeq. schweflige Säure 1 Aeq. Wasserstoff vertritt, nämlich Schwefelessigsäure


$= HO . (C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right.)^\frown C_2 O_3 + HO . SO_3$ und Benzoeschwefelsäure

$= HO . (C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ SO_2 \end{matrix} \right.)^\frown C_2 O_3 + HO . SO_3$, woraus sich zugleich erklärt, wefshalb diese Säuren zwei Atome Basis sättigen. In ähnlicher Weise wird auch die Stearinsäure als Doppelsäure angesehen werden müssen, von zwei verschiedenen Oxydationsstufen des nämlichen Radikals:


$$HO . (C_{32} H_{33})^\frown C_2 O_2 + HO . (C_{32} H_{33})^\frown C_2 O_3,$$

eine Betrachtungsweise, welche eben sowohl von der Sättigungscapacität dieser Säure, wie über ihr Verhalten gegen Salpetersäure, wodurch sie bekanntlich zu Margarinsäure: $HO . (C_{32} H_{33})^\frown C_2 O_3$ oxydirt wird, genügende Rechenschaft giebt.

Die zusammengesetzten Radikale der organischen Verbindungen sind demnach zweierlei Art. Die eine Classe derselben, welche das Methyl als einfachstes Radikal dieser Art repräsentirt, lässt sich dem Wasserstoff vergleichen. Die dahin gehörenden Radikale, Methyl, Aethyl, Valyl, Amyl, Benzid ($C_{12} H_5$) Naphtyl ($C_{20} H_{15}$) etc. sind so zu sagen Wiederholungen vom Wasserstoff, und ihre Verbindungen, besonders die mit Sauerstoff und Amid dem Wasser und Ammoniak in vieler Beziehung ähnlich. Diese Radikale und ihre Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel etc. scheinen keine Substitutionen ihrer Elemente durch andere zu gestatten; im gechlorten Aethyloxyd oder Chloräthyl ist die Gruppirung der Atome offenbar eine andere geworden, denn sie gehören nicht mehr der Aethylreihe, sondern der Acetylreihe an. Sie besitzen aber die Fähigkeit, sich mit Kohlenstoff, Schwefel, Arsenik und anderen Elementen als Paarlinge zu vereinigen, und bilden in dieser Verbindung die zweite Classe, die der sogenannten gepaarten Radikale. Aus letztern entstehen dann ferner durch Substitutionen des Wasserstoffs ihrer Paarlinge wie schon erwähnt, die abgeleiteten sekundären Radikale. *H. K.*

Geraniin. Mit diesem Namen bezeichnet Müller eine bitter schmeckende Masse, welche er aus den von Landleuten vielfach gebräuchlichen Wurzeln von mehreren Species der Gattung Geranium auf folgende Weise darstellt:

Die zerkleinerten Wurzeln werden mit Alkohol ausgezogen, die erhaltenen Tincturen abdestillirt, und das zurückbleibende klare Liquidum so lange mit Kalkhydrat behandelt, bis es nach dem Filtriren nicht mehr auf Gerbsäure reagirt. Die dann erhaltene klare Flüssigkeit wird verdunstet, wobei sich an den Rändern etwas Harz abscheidet, welches von Zeit zu Zeit entfernt wird, wobei zuletzt das Geraniin zurückbleibt. Die Wurzeln der verschiedenen Geranium-Species geben davon ungleiche Mengen: *Geranium pratense* 5,5, *G. palustre* 4,6, *G. Robertianum* 4,5, *G sanguineum* 3,0, *G. silvaticum* 2,5 und *G. malvaefolium* nur 1,4 Proc.

Es ist klar, dass auf einem so einfachen Wege keine völlig isolirte Pflanzensubstanz erhalten werden kann, was sich auch aus den mitgetheilten Eigenschaften deutlich herausstellt, die aber doch darlegen, dass die so erhaltene Masse einen Körper einschliefst, welcher genauer studirt zu werden verdient.

Sie war nämlich honiggelb, durchscheinend, sehr bitter schmeckend, sehr hygroskopisch und nicht trocken darzustellen. Sie löst sich in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether und absolutem Alkohol, schmilzt in der Wärme zu einer wachsartigen Materie, wird durch starke Salpetersäure und Schwefelsäure anfangs gefärbt und darauf zerstört. Die Lösung in Wasser gab mit Alkalien und Metallsalzen keine besondere Reactionen.

Die Wurzeln, aus welchen diese Masse erhalten wurde, sind sehr reich an Gerbsäure, deren Quantität gleichen Schritt mit dem Geraniin zu halten scheint. *Wrs.*

Geraniumcampher. Eine noch wenig bekannte Campherart, welche Recluz durch Destillation der frischen Blätter von Pelargonium odoratissimum mit Wasser erhielt. Es ging ein milchiges Wasser über, woraus sich der Campher nachher abschied und auf der Oberfläche desselben ansammelte, in Gestalt einer weifsen, aus durch einander gewachsenen Nadeln bestehenden Masse, welche wie Rosen aber hintennach krautig roch, süfs schmeckte, und erst am dritten Tage bei + 18° schmolz. Ihre übrigen Eigenschaften und Zusammensetzung sind noch nicht weiter studirt werden. Er dient zur Verfälschung des Rosenöls. *Wrs.*

Geräthschaften s. Apparate.

Gerben des Leders s. Leder.

Gerben des Stahls s. Eisen.

Gerbhuminsäure s. Gallussäure, Zersetzung derselben durch Kali, Seite 257.

Gerbsäure. Mit diesem Namen wird in dem Folgenden die Gerbsäure der Galläpfel von *Quercus infectoria*, die Gallusgerbsäure (*Acid. gallotannicum*) nach Berzelius bezeichnet werden. Sie ist die einzige unter der grofsen Zahl der Gerbsäuren, welche bis jetzt gründ-

licher untersucht wurde, da sie am leichtesten rein darzustellen ist und man früher alles, was von ihr bekannt war, auch auf die übrigen Gerbsäuren, welche Eisenoxydsalze schwarzblau fällen, anwenden zu können glaubte. Erst durch Stenhouse's Untersuchung wurde es klar, dass die Zahl dieser Körper sehr grofs, und dass selbst die Gerbsäure der Eichenrinde nicht mit der der Galläpfel identisch sey; nur der Sumach, die jüngeren Zweige von *Rhus Coriaria*, scheinen dieselbe oder doch eine sehr nahe verwandte Säure zu enthalten.

Die Gallusgerbsäure wurde von Berzelius, Pelouze und Liebig analysirt. Formel der wasserfreien Säure im Bleisalz $C_{18}H_5O_9$, in den übrigen Salzen $C_{18}H_7O_{11}$. Zeichen $\overline{Qt}$ und $\overline{Gt}$.

Formel der bei 100° getrockneten Säure $3HO \cdot C_{18}H_5O_9$ oder $HO \cdot C_{18}H_7O_{11}$.

Zusammensetzung:

			in 100 Thln.
18 Aeq.	Kohlenstoff . .	1350	50,94
8 »	Wasserstoff . .	100	3,77
12 »	Sauerstoff . . .	1200	45,29
1 At.	Gerbsäurehydrat =	2650	100,00

Zur Darstellung der Gerbsäure sind verschiedene Methoden bekannt; die allgemein angewandte ist die von Pelouze: Man verstopft die untere Oeffnung eines Scheidetrichters, welcher mittelst eines Korkes auf eine Flasche gepasst ist, mit etwas Baumwolle, füllt ihn zur Hälfte mit feinem Galläpfelpulver, presst dieses schwach zusammen, füllt den noch leeren Raum mit gewöhnlichem wasserhaltigen Aether und verschliefst die obere Oeffnung des Trichters mit einem Kork. Nachdem der Apparat einige Zeit gestanden hat, wird der Kork gelüftet, damit der Aether langsam durch das Galläpfelpulver fliefsen kann. Der abfliefsende Aether trennt sich in zwei Schichten, von denen die untere aus einer concentrirten Gerbsäurelösung, die obere aus Aether besteht, welcher etwas Gallussäure, sehr wenig Gerbsäure und einige andere Materien gelöst hält. Der Scheidetrichter wird so oft mit neuem Aether gefüllt, als sich die Gerbsäureschicht in der untenstehenden Flasche noch vermehrt, dann wird der Aether von der syrupförmigen Flüssigkeit, welche nach Pelouze eine gesättigte Auflösung der Säure in Wasser ist, abgegossen, letztere wiederholt mit Aether gewaschen und im luftleeren Raume neben Schwefelsäure zur Trockne verdunstet, worauf die Gerbsäure als poröse, glänzende Masse von schwach gelblicher Farbe, bisweilen auch farblos zurückbleibt. Sie hält eine kleine Quantität Aether hartnäckig zurück, und um sie vollständig davon zu befreien, ist es nöthig sie noch einmal in wenigem Wasser zu lösen und die Lösung von Neuem im luftleeren Raume zu verdunsten. 100 Thle. Galläpfel geben, auf diese Weise behandelt, 35 — 40 Thle. Gerbsäure, welche ungefähr noch 1 Proc. fremder Einmengungen, bestehend in Gallussäure, Ellagsäure, Blattgrün und einem flüchtigen Oele, enthält.

Wird statt des gewöhnlichen wasserhaltigen Aethers wasserfreier angewandt, und trocknet man die Galläpfel vor der Extraction sorgfältig aus, so entsteht keine syrupförmig Gerbsäureschicht; nach Guibourt's Versuchen verbindet sich der Aether zwar mit der Gerbsäure, die Verbindung ist aber so zähe, dass sie nicht aus dem Galläpfelpulver verdrängt werden kann. Es ist also die Gegenwart von

Wasser, oder statt dessen Alkohol zum Gelingen der Operation durchaus nothwendig. Guibourt empfiehlt ein Gemisch von 20 Theilen wasserfreien Aether und 1 Thl. Weingeist von 90 Proc. als das beste Lösungsmittel.

Mohr [1]) hält die Anwendung von wasserhaltigem Aether zur Bereitung der Gerbsäure für durchaus unzweckmäſsig, indem das Wasser nur das Galläpfelpulver aufschwellt und es weniger durchdringlich für den Aether macht. Nach seinen Versuchen wird reine Gerbsäure nach einiger Zeit vollständig von wasserfreiem Aether von 0,725 specif. Gew. zu einer syrupförmigen Flüssigkeit gelöst, die sich nicht mit dem übrigen Aether mischt. Wird zu einer solchen Lösung etwas destillirtes Wasser gesetzt und damit geschüttelt, so bilden sich in der Reihe drei Schichten, von denen die untere eine Lösung der Gerbsäure in Wasser, die mittlere in Aether und die obere eine Lösung von Farbestoff und etwas Gerbsäure in Aether ist. Wird die concentrirte ätherische Lösung, auf welcher noch Aether schwimmt, mit einigen Tropfen Weingeist vermischt, so wird sie dünnflüssiger, und auf Zusatz von etwas mehr Weingeist vermischen sich beide Flüssigkeiten zu einem klaren, dünnflüssigen, filtrirbaren Liquidum. Mohr empfiehlt deshalb als Extractionsgemisch gleiche Volumina von wasserfreiem Aether und von 90procentigem Alkohol anzuwenden, wodurch die Extraction sehr erleichtert und die Ausbeute vermehrt wird. Er erhielt auf diese Weise 72,2 Proc. Gerbsäure, und aus dem Rückstande nahm das Gemisch noch etwas mehr auf, so dass das vollkommen ausgezogene und getrocknete Galläpfelpulver nur noch 21,88 Proc. der angewandten Galläpfel betrug. Die ablaufende Lösung hatte eine lichtgelbe oder grünliche Farbe und hinterlieſs nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine Gerbsäure, welche sich vollständig in wasserfreiem Aether löste. Zieht man die Galläpfel allein mit Alkohol von 90 Proc. aus, so gehen neben Gerbsäure noch andere Stoffe in Lösung, welche auf Zusatz von Aether als flockiger Niederschlag ausgeschieden werden.

Die übrigen Methoden, welche zur Darstellung der Gerbsäure benutzt werden können, kommen hier nicht weiter in Betracht, da sie stets weniger sichere Resultate liefern, wie die angeführten; sie sind jedoch unter dem Artikel Gerbsäuren nachzuschlagen.

Die reine Gerbsäure ist eine amorphe, farblose und geruchlose, glänzende Masse von höchst adstringirendem aber nicht bitterem Geschmack. Gewöhnlich wird sie schwach gelb gefärbt erhalten, was von dem Einfluss der Luft, theilweise aber auch von dem des Lichtes abzuhängen scheint, indem die im luftleeren Raume getrocknete Säure, selbst wenn sie in verschlossenen Gefäſsen aufbewahrt wird, im Licht sehr bald eine dunkler gelbe Farbe annimmt. Von Wasser wird sie in reichlicher Menge gelöst und die Lösung röthet Lackmuspapier. Sie löst sich ebenfalls in Alkohol und wasserfreiem Aether, in letzterem in einem gewissen Verhältniss, so dass ein syrupförmiges Liquidum entsteht, welches sich nicht mit einer gröſseren Quantität des Aethers vermischt, durch Eintragen von mehr Gerbsäure kann aber der ganze Aether in diese syrupförmige Lösung verwandelt werden, welche nach Mohr's Versuchen 46,5 — 56,2 Proc. Gerbsäure enthält. In fetten und flüchtigen Oelen ist sie ganz unlöslich. Die

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXI. 352.

wässerige Lösung kann, vor Luftzutritt geschützt, lange Zeit unverändert aufbewahrt werden, und die Gerbsäure lässt sich daraus durch Zusatz verschiedener Salze, durch essigsaures Kali, Chlorkalium, Chlornatrium etc. wieder abscheiden. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie einen schwarzblauen, mit Brechweinsteinlösung einen weifsen gelatinösen Niederschlag. In den meisten Pflanzenalkalien erzeugt sie weifse Niederschläge, welche schwer löslich in Wasser, aber leicht löslich in Essigsäure sind. Sie fällt Stärke, Eiweifs und Leim aus ihren Lösungen und verbindet sich überhaupt mit einem grofsen Theile von animalischen Stoffen, namentlich mit der Muskelfaser, mit Haut, Blase etc. Der Niederschlag, welcher in einer Leimlösung durch Gerbsäure entsteht, ist, so lange letztere nicht im Ueberschuss vorhanden, weifs und undurchsichtig und löst sich, besonders beim Erwärmen in der Flüssigkeit, wieder auf. Ist die Gerbsäure vorwaltend, so vereinigt sich der Niederschlag zu einer grau gefärbten, sehr elastischen hautartigen Masse. — Durch Leim kann also nicht die ganze Menge der Gerbsäure aus einer Lösung abgeschieden werden; dies gelingt aber durch ein Stück Blase oder Haut, welche vorher durch Behandeln mit Kalk von Haaren befreit ist. Man benutzt dies Verhalten zur Prüfung der Gerbsäure auf ihre Reinheit, die abfiltrirte Flüssigkeit muss, mit Eisenoxydsalzen vermischt, vollkommen klar und farblos bleiben; war der Gerbstoff mit Gallussäure verunreinigt, so entsteht, selbst wenn diese nur 4 — 5 Proc. beträgt, eine bemerkbare Bläuung.

Die Gerbsäure geht mit stärkeren Säuren Verbindungen ein, welche sich in reinem Wasser lösen. Die Verbindungen mit Mineralsäuren sind in einem Ueberschuss der Säure unlöslich, so dass sie dadurch aus ihren Lösungen gefällt werden können. Mit Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure und Borsäure entstehen weifse Niederschläge, und nach Stenhouse wird sie vollständiger durch Chlorwasserstoffsäure wie durch Schwefelsäure ausgefällt. Durch selenige Säure, schweflige Säure, Essigsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure und Weinsäure werden keine Niederschläge erzeugt, nach Wackenroder jedoch verursachen die beiden letzteren eine Fällung, wenn sehr concentrirte Lösungen angewandt werden.

Verwandlungen der Gerbsäure. 1. Durch Sauerstoff. Wird eine sehr verdünnte Gerbsäurelösung der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so verliert sie nach und nach ihre Durchsichtigkeit und setzt eine schwach graue krystallinische Substanz ab, welche gröfstentheils aus Gallussäure besteht. Wird der Versuch in einer graduirten Röhre angestellt und die Säure statt mit Luft mit Sauerstoff in Berührung gebracht, so wird dieser, nach Pelouze, langsam absorbirt, und an seine Stelle tritt ein gleiches Volum Kohlensäure, während sich in der Flüssigkeit ungefärbte Nadeln von Gallussäure bilden. Sauerstoff im Entstehungsmoment veranlasst eine tiefer greifende Zersetzung, wobei keine Gallussäure gebildet wird.

2. Gallusgährung. Robiquet fand, dass die Umwandlung der Gerbsäure viel rascher und auch bei Ausschluss der Luft vor sich geht, wenn der Lösung etwas Galläpfelpulver beigemischt wird, selbst wenn dieses vorher vollständig mit Aether extrahirt ist. Larocque[1])

---

[1]) Journ. de Pharm. Avril 1841.

stellte weitere Versuche hierüber an und er fand, dass in den Galläpfeln eine stickstoffhaltige, in Wasser lösliche Substanz enthalten sey, welche in Ferment übergehen kann und dann im Wesentlichen die Eigenschaften der Bierhefe besitzt. In einer in Zersetzung begriffenen Galläpfelinfusion bemerkte er unter dem Mikroskop $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{200}^{mm}$ im Durchmesser haltende, kettenförmig an einander gereihte Kügelchen, welche eben so das Zerfallen des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure, wie die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure veranlassten; es wurde hierbei keine Kohlensäureentwicklung bemerkt, dagegen entsteht ein brauner bitter schmeckender Körper, der aber nicht weiter untersucht wurde. Bierhefe verwandelt die Gerbsäure ganz auf dieselbe Weise wie das aus den Galläpfeln sich bildende Ferment, und antiseptische Mittel, Alkohol, Quecksilberoxyd, Sublimat, Kreosot etc. verhindern oder begrenzen die Umwandlung.

3. Durch Säuren. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird die Gerbsäure mit citron- bis braungelber Farbe gelöst; beim Erhitzen wird die Lösung dunkelpurpurroth und zuletzt schwarz unter gleichzeitiger Entwicklung von schwefliger Säure. Die Niederschläge, welche in einer Lösung der Gerbsäure durch Schwefelsäure und Salzsäure entstehen, gehen beim Kochen mit verdünnter Säure fast ganz in Gallussäure über (s. Gallussäure), bei Anwendung einer weniger verdünnten Säure verwandelt sich dagegen fast die Hälfte der Gerbsäure in eine russfarbige huminartige Substanz, für welche Stenhouse den Namen Melangerbsäure vorgeschlagen hat. Sie ist fast geschmacklos, unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser; mit Alkohol giebt sie eine sauer reagirende Lösung, die durch Wasser gefällt wird. Sie verbindet sich mit den Alkalien und zersetzt unter Beihülfe von Wärme die kohlensauren Salze derselben. Die Ammoniakverbindung erzeugt in den Salzen der Erden und Metalloxyde dunkelbraune oder olivenfarbige Niederschläge. Diese huminartige Säure entsteht allein aus der Gerbsäure, sie wird nicht gebildet, wenn Gallussäure selbst mit concentrirter Salzsäure gekocht wird.

Durch starke Salpetersäure kann die Gerbsäure aus ihren Lösungen nicht gefällt werden, indem sie sich fast augenblicklich unter Bildung von Stickoxydgas in Oxalsäure verwandelt.

Chlor färbt die wässerige Lösung der Gerbsäure zuerst purpurroth, dann gelb und zuletzt tritt Entfärbung der Flüssigkeit ein, worauf die Säure gänzlich zerstört ist.

4. Durch Kali. Durch starke siedende Kalilauge wird die Gerbsäure in Gallussäure verwandelt, und hat die Luft dabei freien Zutritt, so bildet sich aus einem Theile der letzteren eine huminartige Substanz, welche Tannomelansäure genannt worden ist. Wird dagegen in einer mäfsig verdünnten Kalilauge so viel Gerbsäure gelöst, als sie ohne Anwendung von Wärme binden kann, so bildet sich keine Gallussäure, die Lösung nimmt an der Luft rasch Sauerstoff auf und färbt sich nach einigen Tagen so tief dunkelroth, dass sie fast undurchsichtig erscheint. Ein Theil der Gerbsäure ist dann in eine neue Säure verwandelt, welche von Büchner d. J. Tannoxylsäure [1]), von Berzelius Rothgerbsäure (*Acid. rufitannicum*) genannt worden ist.

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. 45. 14.
[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LIII. 369.

Die Lösung, welche aufser tannoxylsaurem Kali auch gerbsaures und kohlensaures Kali enthält, wird mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, und der Niederschlag wiederholt mit mäfsig verdünnter Essigsäure ausgekocht, so lange noch kohlensaures Salz zersetzt oder gerbsaures Bleioxyd ausgezogen wird. Das zurückbleibende tannoxylsaure Bleioxyd bildet nach dem Trocknen ein ziegelrothes Pulver, welches beim Befeuchten mit Wasser fast carminroth wird. Concentrirte Essigsäure löst selbst im Sieden nur einen sehr geringen Theil davon auf, und in der schwach röthlichen Flüssigkeit entsteht durch Ammoniak ein flockiger, gelblichrother Niederschlag. Durch Digestion des tannoxylsauren Bleioxyds mit Alkohol und weniger Schwefelsäure, als zur vollständigen Zersetzung des Bleisalzes erforderlich ist, suchte Büchner die Säure abzuscheiden. Er erhielt eine dunkelrothbraune gefärbte Flüssigkeit von stark saurem Geschmack, welche, selbst bis zur Syrupsconsistenz verdunstet, keine Krystalle absetzte. Vollständig zur Trockne abgedampft, hinterliefs sie eine braunrothe Masse, die aber nicht analysirt wurde. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Bleisalzes entspricht der Formel $3\,PbO\,.\,C_{15}H_5O_{11}$, Büchner betrachtet deshalb die Tannoxylsäure als dreibasische Säure, und ihre Zusammensetzung im wasserhaltigen Zustande $= 3\,HO\,.\,C_{15}H_5O_{11}$.

5. Durch Erhitzen. Die Gerbsäure erleidet bei 120° keine Gewichtsveränderung; darüber hinaus erhitzt, erweicht sie, bläht sich auf und es entweicht Kohlensäure ohne gleichzeitige Bildung von Wasser. Beim Erkalten erstarrt sie dann zu einer gelblichen, durchsichtigen, spröden und rissigen Masse. Auf 210—215° erhitzt, zerfällt sie in Brenzgallussäure und Kohlensäure (3 At. Gerbsäure: $C_{54}H_{24}O_{36}$ = 8 At. Brenzgallussäure und 6 At. Kohlensäure: $C_{48}H_{24}O_{24} + 6\,CO_2$), und bei 250° wird sie in Gallhuminsäure, Wasser und Kohlensäure zerlegt, (3 At. Gerbsäure: $C_{54}H_{24}O_{36}$ = 4 At. Gallhuminsäure, 8 At. Wasser und 6 At. Kohlensäure: $C_{48}H_{16}O_{16} + 8\,HO + 6\,CO_2$). Die Zerlegung der Gerbsäure in Brenzgallussäure und Kohlensäure gelingt aber selbst beim vorsichtigsten Erhitzen nicht vollständig, indem immer ein Theil der Brenzgallussäure in Wasser und Gallhuminsäure verwandelt wird.

Str.

Gerbsaure Salze. In den meisten gerbsauren Salzen hat der elektronegative Bestandtheil die Zusammensetzung $C_{18}H_7O_{11}$, nur eine von Liebig dargestellte Bleiverbindung macht unter den bis jetzt analysirten Salzen hiervon eine Ausnahme, indem in dieser der elektronegative Bestandtheil aus $C_{18}H_5O_9$ besteht. Die Gerbsäure bildet demnach wie die Gallussäure und Chinasäure verschiedene Verbindungsreihen. Die neutralen Erd- und Metallsalze sind unlöslich in Wasser, die Salze mit alkalischer Basis sind löslich, sie haben einen zusammenziehenden Geschmack, aber fällen nicht die Leimlösung wie die freie Gerbsäure; werden sie aber mit Leimlösung und irgend einer anderen Säure vermischt, so entsteht sogleich ein Niederschlag. Die Lösungen der gerbsauren Salze verändern sich schnell an der Luft, und zwar sehr rasch, wenn ein Ueberschuss der Basis vorhanden ist.

Gerbsaures Ammoniumoxyd. Wird eine Lösung der Gerbsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak in kleinen Quantitäten nach einander vermischt, so entsteht ein weifser Niederschlag, welcher, im luftleeren Raume getrocknet, ein weifses erdiges Pulver

darstellt und nach Berzelius ein saures Salz ist. Leitet man in eine Lösung der Gerbsäure in absolutem Alkohol bis zur Sättigung Ammoniakgas, so scheiden sich zarte weiſse Flocken oder bei zu starker Concentration der Lösung eine weiſse harzähnliche Masse ab, welche durch öfteres Uebergieſsen mit absolutem Alkohol bröcklich wird und nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine schwach bräunliche Masse bildet, welche sich äuſserst leicht in Wasser löst, und deshalb bei Anwendung eines wasserhaltigen Alkohols in ölartigen Tropfen ausgeschieden wird. Büchner stellte für diese Verbindung die Formel $NH_4O . C_{18}H_5O_9 + 3HO, C_{18}H_5O_9$ auf, doch lässt sie sich auch als eine Aminsäure $= HO . C_{18}H_7O_{11} + C_{18}H_7O_{10}, NH_2$ betrachten.

Gerbsaures Antimonoxyd. Durch Vermischen einer Brechweinsteinlösung mit Gerbsäure entsteht ein weiſser gelatinöser, schwer löslicher Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein weiſsgraues Pulver bildet. Seine Zusammensetzung ist, nach Pelouze, $SbO_3 . 3 (C_{18}H_8O_{12})$.

Gerbsaure Baryterde. In einer Auflösung von gerbsaurem Natron entsteht durch Chlorbarium ein weiſser leichter Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen ein schwach röthlich gefärbtes Pulver darstellt, welches von siedendem Wasser sehr wenig, von kaltem Wasser nicht gelöst wird. Zusammensetzung $3 (BaO . C_{18}H_7O_{11}) + HO . C_{18}H_7O_{11} + 3 aq$.

Wird in eine siedende Lösung der Gerbsäure so lange frisch gefällte kohlensaure Baryterde eingetragen, als noch ein Aufbrausen erfolgt, so erzeugt Alkohol in der abfiltrirten, durch Eindampfen möglichst concentrirten Lösung einen röthlichweiſsen pulverigen Niederschlag, welcher sich während des Trocknens etwas bräunt. Seine Zusammensetzung ist: $4BaO . 3(C_{18}H_8O_{12}) = 3 (BaO . C_{18}H_7O_{11}) + BaO . HO + 2 aq$. Durch Vermischen einer Gerbsäurelösung mit Barytwasser, entsteht ein weiſser Niederschlag, welcher in überschüssiger Gerbsäure löslich ist. An der Luft wird dieser Niederschlag bald grün.

Gerbsaures Bleioxyd. Vermischt man eine Gerbsäurelösung mit weniger essigsaurem Bleioxyd, als zu ihrer vollständigen Fällung erforderlich ist, so entsteht ein weiſser Niederschlag, welcher während des Trocknens im luftleeren Raume seine Farbe nicht verändert, an der Luft aber bräunlich wird. Wird dieser Niederschlag mit siedendem Wasser gewaschen, so wird ihm ein Theil der Gerbsäure entzogen, und die zurückbleibende Verbindung ist nach der Formel $PbO . C_{18}H_7O_{11} + aq$. zusammengesetzt.

Wird zu einer siedenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd nur so viel Gerbsäure gemischt, dass erstere vorwaltend bleibt, und kocht man den entstandenen Niederschlag etwa $1/4$ Stunde lang mit der Flüssigkeit, in welcher er sich gebildet hat, so erhält man eine Bleiverbindung, welche, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, eine gelbliche, bei 100° eine weiſsgraue Farbe hat und aus $3 PbO . C_{18}H_5O_9$ besteht. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn basisch essigsaures Bleioxyd mit Gerbsäure oder gerbsaurem Kali gefällt wird.

Gerbsaures Eisenoxydul wird als weiſser gelatinöser Niederschlag erhalten, wenn concentrirte Lösungen von Eisenoxydulsalzen mit Gerbsäure vermischt werden. In verdünnten Lösungen entsteht kein Niederschlag.

Gerbsaures Eisenoxyduloxyd. Beim Vermischen einer Eisenoxydlösung mit überschüssiger Gerbsäure entsteht ein schwarzblauer Niederschlag, welcher eine Verbindung der Gerbsäure mit Eisenoxydul und Oxyd ist. Er bildet sich ebenfalls, wenn ein Eisenoxydulsalz mit Gerbsäure vermischt und die Lösung der oxydirenden Einwirkung der Luft ausgesetzt wird. Unsere gewöhnliche Tinte enthält diese Verbindung als färbende Substanz. Durch Gerbsäure lassen sich noch sehr geringe Spuren von Eisenoxyd nachweisen, die Flüssigkeit wird dann schön dunkelblau und nach einiger Zeit bildet sich ein dunkeler flockiger Niederschlag, während die Flüssigkeit dunkelgrün wird. Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd tropfenweise mit Gerbsäurelösung vermischt, so entsteht weder Färbung noch Niederschlag, indem das Eisenoxyd auf Kosten der Gerbsäure zu Oxydul reducirt wird; dieselbe Reduction findet Statt, wenn der Niederschlag, welcher in einer Eisenoxydlösung durch überschüssige Gerbsäure entsteht, gekocht wird, es entweicht dabei Kohlensäure, und die Flüssigkeit wird farblos.

Gerbsaures Kali. Ein saures Salz wird erhalten, wenn zu einer nicht zu concentrirten Lösung der Gerbsäure in Alkohol so lange eine weingeistige Lösung von Kali gesetzt wird, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit rothe Adern zu bilden anfangen. Es entsteht dabei ein weifser, leichter, flockig-krystallinischer Niederschlag, welcher durch Waschen mit Alkohol von anhängender Gerbsäure befreit wird und dann nach dem Trocknen eine weifse, poröse, erdartige Masse darstellt, welche sich leicht und mit grünlicher Farbe in Wasser löst. Zusammensetzung der bei 100⁰ getrockneten Verbindung $2 (KO . C_{18}H_7O_{11} + HO . C_{18}H_7O_{11}$.

Ein anderes ziemlich schwer lösliches Salz wird erhalten, wenn eine mäfsig concentrirte Lösung der Gerbsäure in Wasser tropfenweise mit kohlensaurem Kali vermischt wird, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Er ist weifs und pulverig und kann, nachdem er mit Alkohol gewaschen und im luftleeren Raume neben Schwefelsäure getrocknet ist, unverändert aufbewahrt werden.

Gerbsaure Kalkerde. Werden ziemlich concentrirte Lösungen von gerbsaurem Ammoniumoxyd und Chlorcalcium vermischt, so entsteht ein weifser Niederschlag, welcher in reinem Wasser löslich ist. Beim Vermischen einer Gerbsäurelösung mit überschüssigem Kalkerdehydrat fällt ein unlösliches basisches Salz nieder und in der Flüssigkeit lassen sich nur noch Spuren von Gerbsäure nachweisen. Wird die basische Kalkerdeverbindung gewaschen und mit so viel Oxalsäure versetzt, als zur Sättigung der überschüssigen Basis erforderlich ist, so wird neutrale gerbsaure Kalkerde mit gelber Farbe gelöst, und nach dem Verdunsten bleibt eine durchsichtige, gelbbraune, sowohl in Wasser wie in Alkohol lösliche Masse zurück.

Gerbsaures Kupferoxyd. In einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd wird durch Gerbsäure ein flockiger, voluminöser, gelbbrauner Niederschlag hervorgebracht. Wird umgekehrt die Lösung des Kupferoxydsalzes in die Gerbsäurelösung getropft, so hat der Niederschlag eine röthlich weifse Farhe, er löst sich vollkommen in Ammoniak, und aus der Lösung kann, nach Wackenroder, das Kupfer nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

Gerbsaures Natron wird auf dieselbe Weise erhalten wie die Kaliverbindung. Der im Wasserbade getrocknete Niederschlag bildet eine leichte, poröse, erdige, schwach gelbliche Masse, welche, mit Wasser übergossen, gummiartig zusammenklebt, sich aber in mehr Wasser, vorzüglich beim Erwärmen, mit bräunlicher Farbe klar auflöst. Die Lösung hat einen zusammenziehenden Geschmack und trübt sich beim Erkalten. Ueber Schwefelsäure eingetrocknet, bleibt das Salz als braune Haut von glimmerartigem Ansehen zurück. Zusammensetzung: $4(NaO . C_{18}H_7O_{11}) + HO . C_{18}H_7O_{11}$.

Gerbsaures Quecksilberoxyd und Oxydul. In einer Lösung von Gerbsäure oder gerbsaurem Alkali entsteht durch salpetersaures Quecksilberoxyd ein reichlicher ziegelrother Niederschlag, welcher sich weder in Wasser noch in einem Ueberschuss des Quecksilbersalzes, aber leicht in Salzsäure, Essigsäure und Chlornatrium löst. — Durch salpetersaures Quecksilberoxydul wird die Gerbsäurelösung anfangs nur unbedeutend gefällt, der Niederschlag vermehrt sich aber allmälig und wird grau von reducirtem Quecksilber. Mit gerbsaurem Alkali entsteht sogleich ein reichlicher gelblicher Niederschlag, er löst sich in einem Uebermaafs des Oxydulsalzes und aus der Lösung scheidet sich nach einiger Zeit metallisches Quecksilber ab.

Gerbsaures Silberoxyd wird als rothbrauner Niederschlag erhalten, wenn salpetersaures Silberoxyd in eine Lösung von Gerbsäure getropft wird. Wird umgekehrt die Gerbsäure zum salpetersauren Silberoxyd gesetzt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher bald grau wird und reducirtes Silber enthält.

Gerbsaure Talkerde. Durch Digestion einer Gerbsäurelösung mit Talkerdehydrat oder kohlensaurer Talkerde entsteht eine basische, schwer lösliche Verbindung und die Flüssigkeit enthält nur noch Spuren von Gerbsäure.

Gerbsaures Zinkoxyd wird als weifser Niederschlag erhalten, wenn schwefelsaures Zinkoxyd mit einem gerbsauren Alkali vermischt wird.

Gerbsaures Zinnoxydul ist ein weifser, flockiger, voluminöser Niederschlag und entsteht, wenn gerbsaures Alkali oder reine Gerbsäure mit Zinnchlorür vermischt wird. Die Gerbsäure wird dabei vollständig aus der Lösung abgeschieden. *Str.*

Gerbsäuren. Viele Pflanzen enthalten schwach saure Körper, welche die Eigenschaft mit einander gemein haben, thierische Häute zu gerben, d. h. sich damit zu einer, der Haut ähnlichen, aber der Fäulniss widerstehenden Masse, zu Leder, zu verbinden; sie sind deshalb Gerbsäuren (Gerbstoffe, Tannin, Tanninsäuren) genannt worden. Sie haben sämmtlich einen zusammenziehenden Geschmack, röthen das Lackmuspapier und fällen den Leim aus seinen Lösungen. Mit Eisenoxydsalzen geben einige schwarze, andere grüne oder graue Verbindungen, und da man diese Reaction früher für das einzige wesentliche Unterscheidungszeichen hielt, so unterschied man nur einen eisenschwärzenden und einen eisengrünenden Gerbstoff. Eisenschwärzende Gerbstoffe sind in den Quercus-Arten, in *Sanguis orba officinalis*, *Polygonum Bistorta*, *Arbutus Uva ursi*, *Lythrum Salicaria*, *Punica Granatum* u. a. enthalten; eisengrünende im Catechu, in den Chinarinden, in Tannen und Fichten etc. Aber der Unterschied, welcher allein auf dieser Reaction beruht,

ist nicht ganz durchgreifend; eine Gallapfelinfusion z. B., welche mit Weinsäure oder Essigsäure vermischt ist, färbt Eisenoxydsalze ebenfalls grün, und die Gerbsäure des Catechu's und der Chinarinden färben sie blau, wenn eine sehr geringe Menge eines freien Alkalis zugegen ist. Wichtigere Unterscheidungsmerkmale bieten ihre Verwandlungsproducte bei höherer Temperatur, so wie ihr Verhalten zu Säuren und zu weinsaurem Antimonoxyd-Kali.

Was wir bis jetzt von diesen Körpern wissen, ist noch sehr unvollständig, denn nur die Gerbsäure der Galläpfel ist Gegenstand ausführlicherer Untersuchungen gewesen; alles, was von den übrigen bekannt ist, ist so wenig, dass wir noch nicht im Stande sind, uns einen festen Begriff von der Natur dieser Säuren zu bilden.

Der Untersuchung der Gerbsäuren stehen aber auch Schwierigkeiten entgegen, welche nicht ganz leicht zu überwinden sind, sie liegen theils in ihrer Veränderlichkeit, theils in der Schwierigkeit ihrer Reindarstellung; denn die von Pelouze vorgeschlagene Methode ist zur Darstellung der Gerbsäure aus Galläpfeln zwar vortrefflich, sie eignet sich aber nicht zu ihrer Abscheidung aus anderen Pflanzentheilen, indem der aus dem Verdrängungsapparate abfliefsende Aether sich nicht wie bei der Extraction der Galläpfel in zwei Schichten trennt, die ätherische Gerbsäurelösung also stets mit verschiedenen fremden Körpern verunreinigt bleibt. Die übrigen Methoden, welche zur Darstellung der Gerbsäuren empfohlen sind, geben leicht veränderte Producte, und da alle diese Körper nicht krystallisationsfähig zu seyn scheinen, so ist es schwer, irgend ein Kriterium für ihre vollkommene Reinheit zu finden.

Zwei Methoden, welche zur Darstellung der Gerbsäuren hauptsächlich Anwendung finden können, sind folgende: 1) Man bereitet einen wässerigen Auszug von den Pflanzentheilen, welche man in Untersuchung nehmen will, fällt daraus die Gerbsäure mit essigsaurem Chinin, Cinchonin oder mit dem essigsauren Salze irgend eines anderen Pflanzenalkalis, wäscht den Niederschlag mit Wasser und löst ihn in Alkohol. Die Lösung wird mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, wodurch die Gerbsäure, an Bleioxyd gebunden, ausgeschieden wird, während das Pflanzenalkali als essigsaures Salz in Lösung bleibt, welches, wenn das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt wird, von Neuem zu demselben Zweck benutzt werden kann. Das gerbsaure Bleioxyd wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Gerbsäurelösung vom Schwefelblei abfiltrirt und im luftleeren Raume verdunstet. Zur weiteren Reinigung muss der Rückstand noch einmal in Aether gelöst und die klar abgegossene Lösung von Neuem zur Trockene verdunstet werden. 2) Die zweite Methode gründet sich auf die Eigenschaft einiger Gerbsäuren mit stärkeren Säuren Verbindungen zu bilden, welche in saurem Wasser unlöslich sind; sie kann also nur bei diesen Anwendung finden. Man vermischt den concentrirten wässerigen Auszug mit etwas verdünnter Schwefelsäure, wodurch fremde, die Infusion trübende Stoffe ausgeschieden werden, und setzt dann zu der klar abgegossenen Flüssigkeit so lange concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird auf einem Filter gesammelt, mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und durch Pressen zwischen Löschpapier möglichst von anhängender Feuchtigkeit befreit. Die gepresste Masse wird in reinem Wasser gelöst, durch Ma-

ceriren mit kohlensaurem Bleioxyd die Schwefelsäure entfernt und die filtrirte Gerbsäurelösung im luftleeren Raume zur Trockne verdunstet. Ein nochmaliges Auflösen des Rückstandes in Aether und Wiederverdunsten ist auch hier erforderlich.

Die Gerbsäuren des Catechus, der Chinarinden und der Galläpfel sind schon früher beschrieben worden, einige andere, welche noch weniger untersucht sind, sollen hier kurz angeführt werden.

Der Sumach (die kleineren Zweige von *Rhus Coriaria*) enthält eine Gerbsäure, welche nach Stenhouse's Untersuchung der Gallusgerbsäure am nächsten steht, vielleicht mit ihr identisch ist. Sie kann durch Schwefelsäure aus ihrer wässerigen Lösung gefällt werden, giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder bei freiwilliger Zersetzung an der Luft Gallussäure und bei der trockenen Destillation Brenzgallussäure. Wird die Gerbsäure aus dem wässerigen Auszuge durch thierische Haut abgeschieden, so kann auf der rückständigen Flüssigkeit Gallussäure erhalten werden, sie ist also fertig gebildet im Sumach vorhanden.

Die Borke unserer Eichen enthält weder fertig gebildete Gallussäure, noch kann aus der darin enthaltenen Gerbsäure Gallussäure oder Brenzgallussäure dargestellt werden. Durch Schwefelsäure wird die Eichengerbsäure mit rothbrauner Farbe niedergeschlagen, zu Eisenoxydsalzen verhält sie sich ebenso wie die der Galläpfel.

Im schwarzen Thee, den Blättern von *Thea bohea*, kommt eine Gerbsäure vor, welche nach Rochleder mit der Eichengerbsäure identisch ist.

Die Eichel von *Quercus aegilops*, welche im Handel unter dem Namen Valonia vorkommt, enthält etwas fertig gebildete Gallussäure; der wässerige Auszug wird aber durch Schwefelsäure nur sehr unbedeutend und zwar mit hellgelber Farbe gefällt, und der Niederschlag giebt bei der trockenen Destillation keine Brenzgallussäure. Eisenoxydsalze werden schwarzblau gefällt.

Die Schoten von *Caesalpinia Coriaria*, einer in Südamerika einheimischen Staude, die Divi-Divi oder Liby-Diby des Handels, enthalten fertig gebildete Gallussäure. Durch Schwefelsäure wird aber selbst in dem sehr concentrirten wässerigen Auszuge nur ein spärlicher dunkelbrauner Niederschlag hervorgebracht, der bei der trocknen Destillation keine Spur von Brenzgallussäure liefert. Zu Eisenoxydsalzen verhält sich diese Säure wie die vorhergehende.

Die Gerbsäure des Kinogummis fällt Eisenoxydsalze graugrün. Sie wird durch Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe abgeschieden, und der Niederschlag kann mit kaltem Wasser gewaschen werden, ohne sich merklich darin zu lösen. Sie erzeugt in Brechweinsteinlösung keinen Niederschlag und giebt bei der trockenen Destillation keine Brenzgallussäure. Durch Salpetersäure wird sie vollständig in Oxalsäure verwandelt.

Im Kaffee ist eine Gerbsäure enthalten, welche durch salpetersaures Eisenoxyd grün gefällt wird. In einer Brechweinsteinlösung erzeugt sie keinen Niederschlag, auch nicht in der Leimlösung, sie fällt aber das Eiweiſs.

Die Gerbsäure der Tannen und Fichten färbt Eisenoxydsalze grün und fällt den Leim, aber nicht die Brechweinsteinlösung. Sie unter-

scheidet sich also durch das letztere Verhalten von der Chinagerbsäure, der sie sonst ähnlich ist.

In der Rinde des Lerchenbaums ist eine Gerbsäure enthalten, welche Eisenoxydsalze olivengrün färbt. Sie wird durch Schwefelsäure niedergeschlagen und fällt den Leim, aber nicht die Brechweinsteinlösung. Wird der durch Schwefelsäure erzeugte Niederschlag mit etwas überschüssiger verdünnter Säure gekocht, so entsteht eine rothe Lösung, die nach dem Erkalten einen schön rothen flockigen Niederschlag absetzt, welcher sich in Alkohol und Alkalien leicht und mit derselben Farbe löst.

In der Tormentillwurzel, so wie in der Rinde der Erle, Birke und des Apfelbaumes kommen Gerbstoffe vor, welche mit dem des Lerchenbaumes wahrscheinlich identisch sind. In der Rinde des Apfelbaumes scheint aufserdem noch etwas fertig gebildete Gallussäure vorzukommen.

Das mit Aether extrahirte Galläpfelpulver enthält, nach Guibourt aufser Ellagsäure noch eine andere Säure, welche er *Acide luteogallique* nennt. Berzelius nennt sie Gelbgerbsäure. Sie wird erhalten, wenn der Galläpfelrückstand mit Alkohol ausgezogen und die Lösung mit Aether vermischt wird, wodurch ein gelber glänzender Niederschlag von Ellagsäure und Gelbgerbsäure entsteht. Der Niederschlag wird in Kali gelöst und aus der Lösung zuerst die Ellagsäure durch Kohlensäure, dann die Gelbgerbsäure durch Salzsäure gefällt. Sie ist ein tief gelbes amorphes Pulver und ist, nachdem sie auf obige Weise aus den Galläpfeln abgeschieden worden, unlöslich im Wasser, Alkohol und Aether. Ihre übrigen Eigenschaften sind nicht bekannt, doch scheint sie wegen ihrer Unlöslichkeit den übrigen Gerbsäuren ferner zu stehen.

Str.

Gerbstoff, künstlicher. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure auf verschiedene organische Substanzen, namentlich auf Harze, Gummiharze, Fernambuk etc. werden Körper gebildet, welche mit dem natürlichen Gerbstoff den herben Geschmack und die Eigenschaft, den Leim aus seinen Lösungen zu fällen, gemein haben. Hatschett nannte diese Körper künstliche Gerbstoffe; aber Büchner wies nach, dass sie dem natürlichen Gerbstoff durchaus nicht zur Seite gestellt werden können. Der durch Schwefelsäure hervorgebrachte künstliche Gerbstoff findet seinen Platz in der Reihe der huminartigen Körper und aus der Untersuchung von Böttcher und Will [1]) ist es bekannt, dass das Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Fernambukextract und verschiedene Gummiharze eine eigenthümliche gepaarte Salpetersäure, die Styphninsalpetersäure ist.

Str.

Gerinnsel s. Coagulum.

Geschiebe (Gerölle — *galets*, *pebbles*) sind Bruchstücke von Gebirgsgesteinen, welche durch Wasserfluthen, zum Theil auch wohl durch Gletscher, fortbewegt (geschoben, gerollt) wurden und dadurch eine mehr oder weniger abgerundete Gestalt annahmen. Die Abrundung aller Geschiebe der ausschliefslichen Wirkung mechanischer Kräfte zuschreiben zu wollen, hiefse jedoch mit dieser Erklärung zu weit gehen.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LVIII. 273.

Bruchstücke derjenigen Gebirgsarten nämlich, welche der anhaltenden chemischen Einwirkung des Wassers und der Atmosphäre nicht vollkommen widerstehen, verlieren im Laufe der Zeit durch Auflösung und Verwitterung an der Oberfläche ebenfalls ihre scharfkantige Form und erhalten, wenn Wasser darüber hinrieselt, eine Art von Glättung, welche einer durch rein mechanische Ursachen hervorgebrachten sehr ähnlich sieht. Dass die Verwitterung selbst auf Steine einwirkt, von denen man dies weniger erwarten sollte, davon liefert Berzelius' Untersuchung eines aus Feuerstein bestehenden und lange Zeit im feuchten Erdboden gelegenen Opfermessers einen Beweis (s. Feuerstein). *Th. S.*

Geschmeidigkeit s. Dehnbarkeit. Bd. II. S. 508.

Geschützmetall. Kanonengut. Stückgut. Die Geschütze wurden im Anfange der Anwendung des Schiefspulvers zum Schiefsen (zuerst wurde es namentlich zum Sprengen verwendet), aus Schmiedeeisen angefertigt, indem man eiserne Stäbe der Länge nach zusammenschweifste, oder, wie es noch in ganz neuer Zeit versucht wurde, sie mit Kupfer zusammenlöthete, und sodann bandartig mit eisernen Reifen umwickelte. Viel später erst erfand man das Giefsen des Eisens, nach Mushet 1550 in England, obwohl es in Deutschland gegossene eiserne Ofenplatten giebt, mit Jahreszahlen aus dem 15. Jahrhundert, und General Huguenin ein in Herzogenbusch befindliches gusseisernes Geschütz anführt, welches die Jahreszahl 1411 trägt. Gegossene Geschütze, aber ohne Zweifel aus einer Kupferlegirung, wendeten bereits 1220 die Araber an. Erst im letzten Viertel des 14. Jahrhunderts wurden in Deutschland Geschütze aus Kupferlegirungen gegossen, und zwar von Aarau in Augsburg, welche Stadt von jeher bis auf den heutigen Tag sich den höchsten Ruhm in der Geschützgiefserei erhalten hat. Die Kunst wurde damals sehr geheim gehalten, und das dabei befolgte Verfahren nur dreien Rathsherren mitgetheilt.

Schon damals wurde als Metall eine Mischung von Zinn und Kupfer angewendet, welche, bis auf wenige meist spurlos vorübergehende Versuche, auch jetzt noch die einzige ist, welche aufser dem Gusseisen angewendet wird; sie führt daher schon seit langer Zeit den Namen Geschütz- oder Kanonen-Metall, Gut, oder auch kurz Metall, wenn sie ungefähr 10 Proc. Zinn und 90 Proc. Kupfer enthält.

Erst um 1420 wurden die Broncegeschütze allgemeiner, obwohl sie niemals die eisernen gänzlich verdrängen konnten, vielmehr, namentlich in neuester Zeit, oft Gefahr liefen, von diesen verdrängt zu werden[1]). Messingröhren, nur von Zink und Kupfer, sind zuweilen angewendet, doch stets mit grofsem Nachtheil. Die Anforderungen, welche an ein Metall gemacht werden, das zur Construction eines Geschützes dienen soll, sind ganz andere, als die, welche bei einer Büchse oder Flinte zu erfüllen sind, denn keineswegs ist ein Kanon

---

[1]) Die bekannten ledernen Kanonen der Schweden waren von dünnem Gusseisen gefertigt, mit Stricken umwunden, und diese mit Leder überzogen. Sie waren sehr leicht, doch wenig haltbar, und wurden von den Schweden schon 1631 abgeschafft. Die Oesterreicher hatten bereits 1628 die im Jahre 1626 von Wurmbrand eingeführten ledernen Kanonen aufgegeben. Die Schotten wendeten dieselben noch 1640 gegen Karl I. an, doch hielten sie oft nur einen Tag lang aus.

eine solche Waffe im vergröſserten Maaſsstabe. Zu der Büchse muss ein sehr gleichartiges, festes und zähes Metall angewendet werden; denn es hat dasselbe, vorzugsweise in der Gegend der Kammer eine starke Explosion zu ertragen, durch welche es sich nicht ausweiten darf. Die Kugel ist fest in den Lauf eingepresst, und füllt denselben so vollständig aus, dass sich trotz des schützenden Pflasters dennoch die Züge in das Blei einpressen; die Kugel ist von einem viel weichern Metall als der Lauf, kann diesen daher mechanisch nicht zerstören. Die aus dem Pulver durch die Explosion entwickelten Gase können auf keine andere Weise entweichen, als dadurch, dass sie die Kugel vor sich hertreiben, denn durch das Piston können bei dem Percussions-Hahn nur auſserordentlich kleine Mengen hindurchdringen. Es bedarf daher einer sehr kleinen Quantität von Pulver, um einen sehr starken Schuss hervorzubringen. Ein Gran Pulver zerreiſst einen-Zoll dicken eisernen Cylinder, in dessen Mitte dasselbe in einer Höhlung fest eingeschraubt ist. Diese kleine Quantität kann selbst ersetzt werden durch das viel schneller abbrennende Knallquecksilber, ohne dass das Büchsenrohr dabei leidet. Nur wenn die Menge des detonirenden Körpers zu groſs, und die Plötzlichkeit der Explosion auf einen zu kurzen Zeitraum zusammengedrängt ist, so kann sich die Erschütterung nicht schleunig genug auf die benachbarten Theile fortsetzen, und das Rohr wird zerschmettert. Dies findet z. B. häufig beim Entzünden von Schieſsbaumwolle Statt, die man durch Zerschneiden in ein feines Pulver verwandelt und dann fest zusammengedrückt hat[1]).

Bei dem Geschütz wird ein Projectil angewendet, welches härter ist, als das Rohr selbst, denn die eisernen gegossenen Kugeln erhalten durch die schnelle Abkühlung einen hohen Grad von Härte, den man ihnen durch Anwendung eines guten grauen Eisens und zweckmäſsiges Tempern zum Theil wenigstens nehmen könnte, wodurch indessen Arbeit und Kosten wesentlich vermehrt werden würden. Die Kugel füllt nicht, wie bei der Büchse, die ganze Weite der Seele aus, und wenngleich der gebräuchliche schützende Spiegel einigermaſsen die Stelle des Pflasters vertritt, so ist sein Durchmesser noch immer kleiner, als dass er den ganzen Durchschnitt der Seele ausfüllen könnte. Indem nun die bei der Explosion entwickelten Gase zum Theil die Kugel vortreiben, so streichen sie ja auch zum Theil über und neben derselben hin. Sie erhält daher eine Anzahl von Stöſsen, von denen sich die seitlichen, wenn die Kugel centrirt lag, compensiren; von unten erhält sie, durch ihr Aufliegen auf dem Boden geschützt, keine treibende Bewegung, so dass sie, während sie vorgetrieben, auch nach unten gepresst wird, wodurch an und vor der Stelle, auf welcher sie ruht, ein Eindruck, das sogenannte Kugellager entsteht. Je weicher das Metall gegen die Härte der Kugel ist, desto stärker wird das Kugellager werden, so dass das Geschütz dadurch endlich unbrauchbar wird. Die Kugel wird, so wie sie auf dem Boden des Rohrs hinabgepresst ist, von dem elastischen Metall empor- und durch die treibende Kraft des Pulvers zugleich fortgeschleudert werden; daher sie etwa in der halben Länge des Rohrs oben anschlägt, dort eine zweite Vertiefung hervorbringt, um bei den längern Röhren noch einmal gegen den Boden der Seele geschleudert zu werden, meist in der Gegend der Mündung. Bei

---

[1]) Erdmann's Journ. XLIII, 243.

kürzeren Röhren wird nur ein Anschlag erfolgen, und bei Wurfgeschützen mit sehr starker Elevation begreiflicher Weise gar keiner. Die Bildung der Kugellager, die dadurch veränderte Form der Seele, die sich endlich auch im Aeufsern des Rohres ausspricht, und die dadurch herbeigeführte Unsicherheit des Schusses macht zuletzt ein sonst noch gut erhaltenes Geschütz unbrauchbar. Man kann dem Uebelstande zwar dadurch abhelfen, dass man die Seele noch einmal ausbohrt, diese also erweitert, wodurch indessen die Wände des Rohres meist zu sehr geschwächt werden.

Ein zweiter wesentlicher Unterschied zwischen der Behandlung des Geschützes und einer Büchse oder Flinte ist die verhältnissmäfsig viel gröfsere Menge von Pulver, welche bei dem groben Geschütze angewandt wird. Während man bei der Büchse mit dem dreifsigsten Theile des Gewichtes der Kugel einen sehr weiten Schuss thun kann, so ist es bei der Kanone nöthig, bis zu $^3/_4$, selbst $^1/_1$ der Kugelschwere zu steigen, um die Kugel so weit zu treiben, als hiebei erforderlich ist. Man kann zwar, wie bei den neuen preufsischen Zündnadelgewehren zum Theil durch die gute Construction des Gewehres, zum Theil durch die Form des Projectils (Spitzkugel) den Flintenschuss auf Kanonenschussweite treiben, aber dennoch müssen die schwersten Kaliber der Büchse weit überlegen bleiben. Diese Wirkung lässt sich bei den schweren Kugeln nur durch eine aufserordentlich grofse Menge von Pulver erreichen, da ein grofser Theil des Gases neben der Kugel hinausdringt, auch ein Theil durch das Zündloch entweicht. Der Sechspfünder trägt bei 15^0 Elevation 3500 Schritt, der Zwölfpfünder 4000 und der Vierundzwanzigpfünder 4400 Schritt, die grofsen, nach Paixhans construirten und benannten Bombenkanonen über 12000 Schritt. Die grofse Masse Pulver, welche zu dieser Kraft erforderlich ist, bringt natürlich eine ausnehmend starke Wirkung auf die Wände des Geschützes hervor. Nach den unfehlbar viel zu hohen Berechnungen von Prechtl erzeugt das Pulver bei seiner Entzündung im eingeschlossenen Raum einen Druck von 15000 Atmosphären, also von 225000 Pfund auf den Quadratzoll; nach denen von Hansteen, William Moore und Hutton, mit denen die von Marchand angestellten Versuche über die Menge der entwickelten Gase und Explosionstemperatur nahe übereinstimmen (s. Schiefspulver), ist der Druck der Gase gleich 2000 Atmosphären, oder auf jeden Quadratzoll der Seele, soweit die Ladung selbst liegt, 30000 Pfund. Zwar wirkt dieser Druck nicht schlagartig, denn selbst bei der schnellsten Explosion ist dieselbe auf eine, wenn auch kurze Dauer ausgedehnt, doch ist ihre Wirkung insofern sehr ungünstig, als sie in einem hohlen Cylinder von Innen nach Aufsen hin presst. Wenn diese heftige Erschütterung durch die Gase und die Kugelanschläge auf das Metall eine Zeit lang gewirkt haben, so müssen sie endlich eine Molecularveränderung hervorbringen, welche die modificirte Anordnung der kleinsten Theile durch eine eingetretene Sprödigkeit oder Mürbigkeit aussprechen. Zugleich kehrt die auseinandergepresste Metallmasse nicht auf ihr ursprüngliches Volumen zurück; es treten an der Stelle, wo das Pulver explodirt, Ausbauchungen ein, welche endlich Querrisse herbeiführen, die selbst Gase und zuletzt Pulverschleim herausdringen lassen. Das Geschütz ist dann natürlich verdorben.

Wie stark die Molecularveränderung in einem Metall werden kann

welches ununterbrochen Stöfsen und Schlägen ausgesetzt ist, sieht man, um ein Beispiel von tausenden anzuführen, am deutlichsten in der merkwürdigen und gefahrvollen Umwandelung der Locomotiv-Achsen. Dadurch dass sie während einer lange dauernden Fahrt hunderttausende der heftigsten Schläge und Stöfse erhalten, wird endlich ihr sehniges Gefüge in ein krystallinisches umgewandelt; sie brechen plötzlich bei einer unverhältnissmäfsig geringfügigen Ursache stahlartig mitten entzwei. Eine ganz ähnliche Erscheinung hat man bei Geschützen aus Bronze beobachtet. Nicht allein, dass nach längerem Gebrauch namentlich die Schildzapfen springen, man hat auch gesehen, dass sehr gute und fehlerlose Geschütze nach einem lange dauernden Transporte auf gepflastertem oder chaussirtem Wege beim ersten Schusse zersprangen.

Diesen mechanischen Einwirkungen ist das Metall nicht allein ausgesetzt. Es treten noch chemische Reactionen hinzu, welche gleichfalls zerstörend auf das Metall einwirken. Dazu gehören zunächst die Einflüsse der Atmosphäre. Die eisernen Geschütze, welche der Witterung ausgesetzt sind, oder lange Zeit in der Erde vergraben liegen, rosten, und verlieren auf diese Weise nach langer Zeit wirklich an Metallstärke so bedeutend, dass sie dadurch wesentlich geschwächt werden. Man hat zwar die Beobachtung gemacht, dass das Eisen sich verbessere, wenn es lange Zeit unter Wasser oder unter der Erde roste[1]), indessen scheint diese Amelioration nicht der Art zu seyn, dass sie gerade bei dem eisernen Geschütze wünschenswerth ist, denn die Erfahrung hat gezeigt, dass eiserne Geschütze, welche stark unter der Erde gerostet waren, nach wenigen Schüssen sprangen.

Weniger leidet natürlich davon die Bronze, doch hat man auch Beispiele, wo das Zerspringen der Geschütze kaum auf etwas Anderes, als die starke Oxydation geschoben werden kann.

Von grofsem Einflusse ist die chemische Einwirkung der Gase des Schiefspulvers und namentlich des festen Rückstandes, welcher glühend mit den Wandungen des Rohres zusammentrifft, und namentlich an den Stellen, an welchen das Pulver selbst liegt. Es tritt hier nach und nach ein wirkliches Ausbrennen ein, indem sich zum Theil Metalloxyd, zum gröfseren Theile aber Schwefelmetalle bilden, welche man in dem Pulverrückstande leicht entdeckt. Die Gase, welche sich bei der Explosion des Schiefspulvers entwickeln, sind keineswegs, wie es theoretisch sich darstellt, nur Kohlensäure, Stickstoff und Wasserdampf, sondern es sind darunter Ammoniak, Schwefelwasserstoff, und der Rückstand besteht nicht allein aus KS, sondern er enthält neben schwefelsaurem, unterschwefelsaurem, kohlensaurem Kali auch KS_2, dessen eines Atom Schwefel in der Hitze stark auf das Metall einwirkt; aufserdem reagirt in der Hitze auch ein Theil des Salpeters unmittelbar auf das Geschütz selbst ein. Sehr bemerkbar macht sich diese chemische Wirkung, zugleich mit einer mechanisch zerstörenden, bei dem Zündloche; dieses brennt nach und nach stark aus, und vergröfsert sich endlich so sehr, dass ein bedeutendes Vorbrennen, und nicht unbeträchtliches Entweichen der wirksamen Gasarten stattfindet. Man macht daher bei Probemortiren die Zündlöcher von Platina, und setzt seit sehr langer Zeit schon, sowohl in die eisernen als auch die bronzenen Geschütze, ku-

[1]) Weifs in Philosoph. Magaz. Erdm. Journ. für pr. Ch. XVII. 223.

pferne Zündlochstollen, welche theils ziemlich lange widerstehen, theils leicht ausgeschraubt und ersetzt werden können[1]).

Aus diesen Erscheinungen ergiebt sich, dass das Metall, aus welchem ein Geschütz angefertigt werden soll, besitzen muss: Cohäsion, Zähigkeit, Härte, Elasticität und möglichst chemische Unangreifbarkeit. Es ist unmöglich, dass ein einziges Metall diese Eigenschaften in sich vereinige, denn sie sind zum Theil entgegengesetzter Natur. Man hat zwar lange Zeit die Geschütze aus einem einfachen Metalle dargestellt, nämlich aus Schmiedeeisen, aber meist zu einer Zeit, da man ein schlechtes Pulver anwendete, und aufserordentlich selten feuerte, während man jetzt zuweilen zwei Schuss in der Minute verlangt[2]). Die Versuche, die man in neuerer Zeit mit Schmiedeeisen angestellt hat, sind niemals gut ausgefallen, wenn sie auch Anfangs ein gutes Resultat versprachen. Noch im Jahre 1813 bot die Compagnie Etienne der französischen Regierung einen etwa 500 Pfund schweren Achtpfünder aus Schmiedeeisen an, der, wie Gassendi vermuthet, eine nach Art der Flintenläufe geschmiedete Seele hatte, die mit Eisenstäben umwickelt war. Die Seele war mit einer Schwanzschraube verschlossen. Das Geschütz, welches die Probe gut ertrug, war eigentlich eine collossale Flinte, und musste, wenn es auch Anfangs sich zu bewähren schien, in Folge seiner geringen Härte bald Kugellager und Anschläge, und bald Ausbauchungen in der Nähe der Kammer erhalten.

Es ist nur möglich, ein passendes Geschützmetall durch eine Composition zu erhalten, durch eine mechanische Mengung verschiedener Stoffe; zu diesen wendet man graues, am besten halbirtes Gusseisen an, und eine Mischung einer Legirung von Kupfer und Zinn mit Kupfer. Diese Mischung nennt man Bronze, oder auch wohl Metall.

Schmilzt man Zinn und Kupfer in den verschiedenartigsten Verhältnissen zusammen, so findet man nur eine einzige Composition, welche den wirklichen Charakter einer chemischen Verbindung an sich trägt; sie besteht aus 1 Sn und 4 Cu oder aus

31,67 Zinn
68,33 Kupfer.

Diese Legirung hat das verhältnissmäfsig höchste specifische Gewicht, welches über dem arithmetischen Mittel aus der Dichtigkeit beider Metalle liegt, sie ist bläulich weifs von Farbe, sehr spröde, ausnehmend hart, und deutlich körnig krystallinisch. Man kann diese Legirung die weifse Bronze[3]) nennen. Das specif. Gew. derselben fand

---

[1]) Man erfand diese Methode 1602 zu Ostende; 1683 war sie fast allgemein angewendet.

[2]) Es wird 1636 als bewundernswerth angeführt, dass die schwedischen Musketiere bei Kinzingen in 8 bis 9 Stunden siebenmal gefeuert hatten! Nach St. Remy that man lange Zeit höchstens 5 Schuss in der Stunde; nach Diego Uffano ist die gröfste Anzahl, die man geben darf, 8 Schuss; nach 40 Schuss muss das Geschütz eine Stunde ruhen. Als etwas ganz erstaunliches erzählt Erard de Bar le Duc, dass der Grofsmeister der Artillerie unter Karl IX. von Frankreich 200 Schuss in 9 Stunden aus einem Geschütz gethan habe und dass dasselbe nicht gesprungen sey. Ich bin bei Versuchen zugegen gewesen, bei welchen in 6 Stunden fast 500 Schuss aus einem Geschütze geschahen.

[3]) Es ist dies die Legirung, welche ihrer Härte, weifsen Farbe und Politurfähigkeit wegen zum Spiegelmetalle angewendet wird. Ein kleiner Zusatz von Arsenik erhöht die Sprödigkeit der Mischung und zugleich den Glanz der Politur.

Marchand zu 8,9201 (die Zahl 8,96, welche Meyer angiebt, ist offenbar zu hoch), also fast eben so hoch, als Scheerer und Marchand das specif Gew. des unter einer Kochsalzdecke geschmolzenen blasenfreien Kupfers fanden (8,921). Das arithmetische Mittel der Dichtigkeit des Zinnes (7,2905) und des Kupfers in dem angegebenen Verhältnisse würde seyn: 8,331.

Schmilzt man mit dieser Legirung eine gröſsere Menge Zinn zusammen, so bleibt dasselbe unverbunden; man kann es, da es leichter schmilzt, als die weiſse Bronze, durch vorsichtiges Erhitzen aussaigern; schmilzt man eine gröſsere Menge Kupfer mit Zinn zusammen, so bleibt von jenem Metalle eine gewisse Menge unverbunden. Da der Schmelzpunkt des Kupfers viel höher liegt, als der der weiſsen Bronze, so kann man diese aus der Legirung aussaigern; es bleibt alsdann ein Netzwerk von Kupfer zurück, welches nur so wenig Zinn enthält, dass dies ohne Zweifel auf noch zurückbleibende weiſse Legirung zu rechnen ist.

Ein Geschütz, aus der reinen weiſsen Bronze construirt, würde den entgegengesetzten Fehler, wie eines aus Stabeisen, oder reinem Kupfer haben. Es würde hart genug seyn, um den Kugelanschlägen zu widerstehen, es würde ferner elastisch genug seyn, um nach dem Eindruck der Explosion wieder in seine ursprüngliche Form zurückzukehren; aber es wird so spröde seyn, dass es zweifelsohne nach wenigen, vielleicht bereits nach dem ersten Schusse zersprengt werden würde. Man muss daher, um ein passendes Material für das Geschütz zu erhalten, die zähen Eigenschaften des Kupfers mit denen der weiſsen Bronze verbinden, indem man auf 1 Aeq. Zinn nicht 4 Aeq. Kupfer, sondern eine gröſsere Menge hinzusetzt. Es scheidet sich das Kupfer beim Erstarren von der gebildeten weiſsen Bronze ($SnCu_4$), und bildet ein zähes Netzwerk, oder einen Schwamm, dessen Maschen mit der harten Legirung ausgefüllt sind. Man kann, wie Mitscherlich dies sehr passend thut, diese Mengung vergleichen mit der kupfernen Schleifscheibe, in welche Diamantsplitter eingeschlagen sind; so wie diese dem harten Edelsteine widerstehen, so widersteht die Seele der Kanone den harten Kugeln, indem zugleich das Kupfer durch seine Zähigkeit dem plötzlichen Druck bei der Entzündung des Schieſspulvers Widerstand leistet.

Wenn man ein von der Gieſskruste befreites, abgedrehtes Rohr aus Bronze genau betrachtet, so bemerkt man leicht eine groſse Ungleichartigkeit in dem Metalle. Oft sieht man diese Ungleichartigkeit erst, wenn man die Oberfläche mit Salpetersäure anätzt, indem beim Abdrehen das weiche Kupfer über die harte Legirung fortgeschmiert wird. Am deutlichsten tritt die Verschiedenartigkeit auf dem frischen Bruch hervor. Zwischen der bronzegelben Hauptmasse entdeckt man in feinen Pünktchen, oft in gröſseren Nestern weiſse Flecke, welche man früher für ausgeschiedenes reines Zinn gehalten, und ihnen deshalb auch den Namen Zinnfleck ertheilt hat. Diese Ansicht findet man noch in einigen neuen chemischen Lehrbüchern. (Berzelius Lehrbuch).

Dadurch dass die harte Legirung in das weiche zähe Metall eingeballt ist, wird bei zu heftigem und zu anhaltendem, auch zu oft wiederholtem Losschieſsen wohl ein Aufreiſsen des zähen Geschützmetalls möglich, nicht aber ein Springen. Es brechen die unteren Theile der Köpfe des Geschützes ab, sie werden im langen Felde aufgetrieben,

aber ein Zerspringen ist äufserst selten. In Schwerin sprangen vor mehreren Jahren alte Bronze-Geschütze, welche etwa zwanzig Jahre in der Erde gelegen hatten, bei Salutschüssen; 1809 sprangen vier französische Bronze-Geschütze in Spanien (scharfbeschossen); 1817 sprangen mehrere französische Bronze-Geschütze in Toulon, und etwa 1840 sprang in Dresden ein ganz neues Bronze-Geschütz; durch die Analyse konnte im letzteren Falle gar keine Ursache dieses Zufalls aufgefunden werden.

Doch gehört das Springen der Bronze-Geschütze immer zu den sehr seltenen Erscheinungen, und kommt bei den eisernen mindestens hundertmal öfter vor. Dieser Umstand ist es namentlich, welcher sich der allgemeinen Einführung der eisernen Geschütze entgegensetzt, obwohl dieselben leichter und ausnehmend viel wohlfeiler sind. Nur als Marine- und Belagerungs-Geschütz wendet man bis jetzt die eisernen Kanonen allgemein an. Die preufsische Artillerie hat Versuche gemacht, das Springen der eisernen Geschütze dadurch zu verhindern, dass man das gusseiserne Rohr galvanoplastisch mit Kupfer überdeckte[1]). Diese Versuche, in dem galvanoplastischen Institute des Herrn von Hackwitz in Berlin ausgeführt, scheinen bis jetzt noch zu keinem entscheidenden Resultate geführt zu haben. Vielleicht ist das Verfahren zu kostbar, vielleicht tritt hier die Erscheinung ein, welche einige Physiker beobachtet haben wollen, dass nämlich eine Kugel aus einer mit Bleidraht fest umwickelten Büchse durch den Schuss nicht weit herausgetrieben werden könne.

Wenn ohne Zweifel die quantitative Zusammensetzung der Metallgemische von höchstem Einfluss auf die Haltbarkeit des Rohrs ist, so hat man, da man bis jetzt fast jedes theoretischen Anhalts entbehrt, und die genauen Untersuchungen noch sehr mangelhaft sind, die von einander abweichendsten Compositionen angewendet. Wenn jetzt im Allgemeinen etwa 9 bis 11 Proc. Zinn angewendet zu werden pflegen, so hat man sich zu Zeiten von diesem Verhältniss nach beiden Richtungen hin sehr weit entfernt. Als Grenzen derselben werden wahrscheinlich bezeichnet die Vorschrift, nach welcher der sächsische Geschützgiefser Luther um 1790 goss, und die, nach welcher in Turin einige Geschütze dargestellt wurden. Nach jener wendete man 5, nach dieser 20 Proc. Zinn an.

Zwischen diesen Extremen giebt es kein Verhältniss, welches nicht einige Male versucht worden wäre, ohne dass die zahllosen Erfahrungen im Stande gewesen wären, eine sichere Regel festzustellen. Im Gegentheil, man kam zuweilen zu der Ueberzeugung, dass die chemische Zusammensetzung ziemlich gleichgültig sey, und dass die Haltbarkeit von ganz anderen Bedingungen abhinge. Es kommt sehr oft vor, dass Geschütze von demselben Kaliber, derselben Zusammensetzung, ganz ähnlichem Gusse, mit demselben Pulver gleichzeitig beschossen, einmal sich vortrefflich bewährten, einmal sich ganz schlecht zeigten. Bei den in der Geschichte der Artillerie so berühmten Versuchen zwischen den Berenger'schen und Poitevin'schen Geschützen (1786 in Douai), welche 29 Geschütze, 120000 Pfund Pulver und 38000 Pfd. Eisen kosteten und wenig entschieden, zeigte sich dies im auffallendsten Grade. Die Vierpfünder Fougueuse, Follette und Habile aus 100 Thln.

[1]) Bereits 1666 wurde in Italien ein Bronzegeschütz mit stabeiserner Seele verfertigt. Man hätte viel zweckmäfsiger eine gusseiserne Seele anwenden sollen.

Kupfer und 11 Thln. Zinn zusammengesetzt (die französische Normallegirung) ertrugen, der erste 3000, der zweite 2500, der dritte 596 [1]) Schüsse, wogegen zwei andere Vierpfünder, mit 9,3 und 8,3 Thln. Zinn, jeder 3000 Schuss aushielt. Ebenso ertrugen vier Achtpfünder, zwei mit 8 und zwei mit 11 Thln. Zinn, jeder 3000 Schuss. Zwei Zwölfpfünder mit 5,4 Thln. Zinn hielten nur 916 Schuss aus, wogegen zwei andere mit 11 Thln. Zinn 2400 jeder überdauerten.

Wenn hiernach die Zusammensetzung mit 11 Thln. Zinn die beste zu seyn schien, so zeigten zwei Sechszehnpfünder von dieser Composition sich bereits nach 425 und 720 Schüssen unbrauchbar, und zwei Vierundzwanzigpfünder derselben Mischung sogar bereits nach 37 und 120 Schüssen. Die Sechszehnpfünder Medée und die Sirène, jede mit 7,6 Theilen Zinn ertrugen 50 und 468 Schuss.

Es ergiebt sich aus diesen und vielen anderen Beobachtungen, dass der Einfluss der chemischen quantitativen Zusammensetzung nicht so bedeutend ist, dass man auf sie allein die Halt- und Unhaltbarkeit der Geschütze schieben dürfte.

Es ist nach vielen Erfahrungen von der gröfsten Wichtigkeit, dass die angewendeten Materialien, wenn auch nicht frei von allen fremden Beimengungen, doch von gewissen Stoffen sind, welche die Güte des Geschützes ganz wesentlich beeinträchtigen. Es zeigen sich hier dieselben Erscheinungen, welche wir beim Eisen kennen, wo wir durch geringe Mengen von Phosphor, Arsenik, Schwefel den Rothbruch und Kaltbruch eintreten sehen. Ebenso reichen bei der Bronze geringe Verunreinigungen des Kupfers oder des Zinns hin, um die Legirung ganz unbrauchbar zu machen. Zink und Eisen scheinen beide keinen nachtheiligen Einfluss auf die Haltbarkeit der Bronze auszuüben, wenigstens so lange ihr procentischer Gehalt eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Man hat diese Metalle sogar nicht selten empfohlen und angewendet, um das Geschützmetall zu verbessern.

In frühester Zeit, noch ehe man das Zink rein abzuscheiden vermochte, und aus zinkischen Kupfererzen unmittelbar das Messing erhielt [2]), setzte man zu der Bronze noch Messing hinzu; ein Gebrauch, der sich in der französischen Artillerie sehr lange erhalten hat, und dem man oft geneigt war, die Vorzüglichkeit der älteren französischen Rohre, namentlich des grofsen Kalibers zuzuschreiben. Keller, welcher die kunstvollen Bronzestatuen unter Louis XIV. goss, und ausgezeichnete Geschütze herstellte, wendete zu diesen 100 Thle. Kupfer, 9 Thle. Zinn, 6 Thle. Messing (zu 25 Proc. Zink) an; eine andere gebräuchliche Legirung war 100 Kupfer, 15 Zinn und 20 Messing, Buchner giebt an 100 Kupfer, 10 Zinn, 8 Messing [3]). Zu der Zeit

---

[1]) Wurde jedoch ohne Spiegel beschossen.

[2]) Die Anwendung der zinkischen Erze war den Römern, nicht den Griechen bekannt; daher findet man die Kupfermünzen der Griechen, vor der römischen Zeit, stets aus zinn- und silber- (zuweilen auch gold-) haltigem Kupfer, die der Römer stets zinkhaltig.

[3]) Die Bückeburgischen Geschütze aus 100 Kupfer, 25 Messing, 5 Zinn hielten sich im Felde sehr gut, und bewährten sich auch bei den grofsen Versuchen der Grafen von Bückeburg 1775. Auch in Turin hielt ein 32 Pfünder aus 100 Kupfer, 12 Zinn und 6 Messing sehr gut, 1771; dagegen war ein französisches Geschütz aus 100 Kupfer und 61 Messing, ein 4 Pfünder, nach 725 Schüssen ganz ausgeschossen (1780).

als man diese Legirung anwendete, goss man allgemein die Geschütze über einen Kern; dieser bestand aus Eisen, war mit Lehm überzogen, und war unten mit dem sogenannten Kranzeisen (*le chapelet*) befestigt. Dieses Kranzeisen, in Augsburg und Nürnberg aus Schmiedeeisen, in Frankreich durch eine bronzeähnliche Legirung gebildet, war von wesentlichem Nachtheil.

Maritz schaffte 1744 den Kernguss ab, und goss aus dem Vollen; zugleich liefs man das Zink fort. Die unglücklichen Versuche von Douai, wo die grofsen Kaliber sich so schlecht bewährten, waren Veranlassung, dass Lamartillière auf Wiedereinführung des Kerngusses und des Zinkzusatzes drang. Beides ist seitdem nur hin und wieder versuchsweise geschehen.

Das Eisen, welches bereits Achard bei seinen im Kleinen ausgeführten Versuchen über die beste Zusammensetzung des Geschützmetalls empfiehlt, und wofür er als Mittel, es mit den anderen Metallen zu verbinden, das Arsenik vorschreibt, hat auch bei späteren Versuchen, die namentlich in Russland gemacht sind, sich als eine zweckmäfsige Beimischung bewährt. 1819 machte der russische General Gogel Versuche mit einer eisenhaltigen Mischung; nach seinem Bericht hielt ein Geschütz 20,000 Schuss aus. Diese im russischen Maafse gemachte Angabe wurde indess im *Bullet. des sciences milit. Avr.* 1830. 246 zurückgenommen.— Diese Erfolge veranlassten die französische Regierung, eine Anzahl von Versuchen zu Douai zu unternehmen. Gay-Lussac und D'Arcet gehörten als Chemiker zu der leitenden Commission. Von den Resultaten ist indessen nichts bekannt geworden. — Die russische Legirung, zu der eine grofse Menge Eisen zugesetzt war, enthielt im fertigen Metall nur 0,69 Proc. Fe, aufserdem 88,61 Cu und 10,70 Sn.

Wenn man von diesen beiden Beimischungen, Eisen und Zinn absieht, so findet man als zufällige Begleiter der angewendeten Metalle manche, welche ganz ohne schädlichen Einfluss sind. Dahin gehört namentlich das Silber, welches in kleiner Quantität in einer grofsen Menge von Kupfersorten enthalten ist. In dem im Mansfeld'schen gewonnenen Kupfer befindet sich etwa 1 Loth bis 1 $^1/_2$ Loth Silber im Centner; in brasilianischen Kupfermünzen fand Marchand etwa 3 Loth Silber im Centner Kupfer. Dies Metall geht beim Zusammenschmelzen mit dem Zinn vollständig in die Legirung über. Es ist in dieser kleinen Menge durchaus ohne bemerkbaren Einfluss, und es scheinen selbst gröfsere Quantitäten keinen Nachtheil zu haben.

Die Gegenwart des Bleies, welches zum Theil durch das Kupfer, zum Theil durch das Zinn in die Legirung kommt, ist bei Weitem mehr zu fürchten; die Mischung wird dadurch spröde und das Metall springt leicht. Hervi (*sur la matière à canon*) glaubt in einem schlechten Geschütz eine bedeutende Menge Silber gefunden zu haben; aus der Beschreibung seiner Analyse geht indessen hervor, dass es wahrscheinlich Blei gewesen ist, von dessen Gegenwart ohne Zweifel die schlechte Beschaffenheit herrührt, welche er den darin aufgefundenen 14 Proc. Zinn zuschreiben will.

Am schädlichsten scheint der Arsenikgehalt zu seyn, welcher durch einige Zinnsorten der Mischung zugeführt werden kann. Indessen wird dieser Bestandtheil, wie das Blei und der Schwefel, welcher häufig in gewisser Quantität dem angewendeten Kupfer beigemischt ist, beim Einschmelzen des Metalls in die Schlacke (Abbrand) übergehen.

Die Bronze hat mit dem Gusseisen in der Beziehung grofse Aehnlichkeit, dass sie durchaus verschiedene Eigenschaften annimmt, je nach der Temperatur, bis zu welcher sie erhitzt ist, und nach der mehr oder minder schnellen Abkühlung. D'Arcet hat gezeigt, dass Bronze, welche schnell abgekühlt ist, sehr hart ist, nach dem Ablöschen weich wird, und leicht gedreht werden kann; wird sie dann nahe bis zur Glühhitze erwärmt, so kann sie geschmiedet werden, während sie sonst, bis zu dieser Temperatur erwärmt, so mürbe und spröde ist, dass man mit Leichtigkeit grofse Stücke zerschlagen kann.

Diese Eigenschaft kommt bei der Wahl der Form aufserordentlich in Betracht, und beweist, dass man mit grofsen Kalibern ganz anders verfahren muss, als mit kleinen. Setzt man das Geschützrohr aus einer neuen Legirung zusammen, so bringt man das Kupfer in einen Flammofen zum Fluss, und setzt sodann die abgewogene Quantität Zinn hinzu. Dieses löst sich bald in dem flüssigen Kupfer auf, vermischt sich jedoch ziemlich schwer mit demselben zu der Legirung $Sn\,Cu_4$. Es scheint auch hier eine Analogie mit dem Gusseisen stattzufinden, welches je nach der Temperatur sich mit mehr oder weniger Kohle zu sättigen im Stande ist. Dussaussay nimmt auch wirklich an, dass das Kupfer für jede Temperatur ein anderes Sättigungsvermögen für das Zinn habe; dies könnte nur der Fall seyn, wenn Kupfer und Zinn sich gegenseitig auflösten, wie Wasser den Salpeter; indessen scheint die Annahme in einer gewissen Beziehung richtig zu seyn. Es scheint nämlich das Kupfer bei verschiedenen Temperaturen sich in verschiedenen Proportionen mit dem Zinn zu Legirungen zu vereinigen, in welchen mit der Temperatur die Menge des Kupfers steigt. Diese Legirungen erhalten sich jedoch nur in hohen Temperaturen; beim Abkühlen scheidet sich das Kupfer aus, und lässt die Legirung $Sn\,Cu_4$ zurück, welche sich nun mechanisch mit dem ausgeschiedenen Kupfer mengt. Es ist natürlich wünschenswerth, dass diese mechanische Mengung so innig wie irgend möglich sey. Je höher die Hitze, bei welcher eingeschmolzen ist, desto inniger wird nach dem Erkalten das Gemisch seyn. Um diese Gleichförmigkeit zu vermehren, und die Durchdringung der verschiedenen Metalle zu begünstigen, bringt man oft grüne Birkenstangen in das glühende Metall und rührt die Masse damit um. Durch die hierdurch verursachte Gasentwickelung wird nicht allein die Mengung vervollständigt, sondern auch ein Theil der oxydirten Metalle reducirt, was die Legirung wesentlich verbessert. Es ist dies dasselbe Verfahren, welches bei der Kupferraffinerie in kleinen Heerden angewendet wird, und das man mit dem Namen des Pohlens bezeichnet. Man kann dadurch dem rohgarsten Kupfer die vollkommenste Hammergare ertheilen.

Wendet man bereits legirtes Kupfer an, so wird man dem Metall mit gröfserer Leichtigkeit die nöthige hohe Temperatur ertheilen können, indem die Mischung dann nicht aus etwa 11 Thln. Zinn und 100 Thln. Kupfer, sondern aus 34 Thln. weifser Bronze und 77 Thln. Kupfer besteht. Die weifse Bronze hat aber einen viel niedrigeren Schmelzpunkt als das Kupfer, daher man das Metall mit weniger Brennmaterial und in kürzerer Zeit giefsfertig erhält. Dazu kommt, dass der Abbrand an Zinn geringer ist, wenn dasselbe bereits legirt war, als wenn es frei zugesetzt wird, obwohl es im ersten Falle einer längeren Einwirkung des heifsen Sauerstoffs ausgesetzt ist.

Die meisten Giefser ziehen es daher vor, aus altem Metall zu giefsen, indem sie behaupten, ein besseres Metall daraus zu erhalten. Vielleicht stehen sie sich dabei in pecuniärer Beziehung besser, da ihnen gewöhnlich derselbe Abbrand vergütet wird, als wenn sie aus neuem Metall componiren. In Spanien sind bis auf die neueste Zeit alle Geschütze aus neuem Metall zusammengesetzt worden; die unbrauchbaren Geschütze wurden meist zu anderen Zwecken verwandt.

Setzt man den Abbrand zu niedrig an, so ist der Giefser gezwungen, den Guss schnell nach dem Einschmelzen auszuführen. Ueber die Gröfse des Verlustes durch die Oxydation, die hauptsächlich das Zinn betrifft, ist man sehr ungewiss, denn die französischen Giefser hatten in der besten Periode der französischen Geschützfabrikation 13 Proc. Ersatz, später nur $6\frac{1}{2}$, sogar nur 4 und jetzt erst wieder 5 Proc. Die anhaltende hohe Temperatur vermehrt natürlich den Verlust [1]), der durch passenden Zusatz von Zinn wieder ausgeglichen werden muss, erhöht aber auch unzweifelhaft die Güte des Metalls. Je heifser die Bruchstangen gegossen waren, desto höher fand Dussaussay ihre Tragkraft. Anstatt den Abbrand mit Zinn auszugleichen, würde es unfehlbar vortheilhafter seyn, ihn durch vorgewärmte Bronze von genau bekannter Zusammensetzung zu ersetzen. Das Vorwärmen derselben muss in einem zweiten Heerde des Flammofens geschehen, auf welchem das Material zum zweiten Guss ebenfalls erhitzt wird, um nach dem Abstehen des ersten Gusses, wenn der Heerd keine Reparatur bedarf, sogleich eingesetzt werden zu können. Die zuzusetzenden Stücke sind in bereits abgewogenen Portionen in dem Vorwärmheerd gelagert.

Die Menge des Abbrandes kann sehr vermindert werden, ohne dem Metall die nöthige Hitze zu entziehen, wenn man die gewöhnliche Flammenfeuerung durch eine Gasfeuerung ersetzt, bei welcher man es in seiner Gewalt hat, die Luft im Uebermaafs oder in gerade hinreichender Menge zuströmen zu lassen [2]). Bei dieser Methode ist zugleich durch die Ersparniss an Brennmaterial und die Anwendbarkeit einer wohlfeilen Feuerung, die Erzeugung einer anhaltenden hohen Glühhitze sehr erleichtert. Bei der Anwendung der Gasfeuerung werden überhaupt eine Menge von Nachtheilen vermieden, über welche die Giefser nach Einführung des Flammofens zum Bronzeguss klagen.

Es ist gewiss nicht nothwendig, die chemische Zusammensetzung der Bronze vor dem Guss bis auf 1 Proc. Zinn genau zu bestimmen, wenn es auch wünschenswerth ist, mit Sicherheit von der quantitativen Mischung unterrichtet zu seyn. Hat man aus altem Geschütz zu giefsen, so ist es ganz unmöglich, die Zusammensetzung des anzuwendenden Metalls zu kennen, da man, wie sogleich ersichtlich seyn wird, bei keinem Kanon mit der Zusammensetzung bekannt seyn kann, auch wenn es aus einer bekannten Legi-

---

[1]) Die leichtere Oxydirbarkeit des Zinns bringt natürlich eine stärkere Verbrennung dieses Metalles als des Kupfers zu Stande; man kann selbst bei hoher Temperatur durch das Kupferoxyd, welches man mit Bronze zusammenschmilzt, die ganze Menge des Zinns aus derselben abscheiden und in Zinnoxyd verwandeln.

[2]) Vergl. die treffliche Schrift: Die indirecte aber höchste Nutzung der rohen Brennmaterialien, oder Umwandlung derselben in Gas und Nutzung dieses Gases zu Feuerungen jeder Art, namentlich zu metallurgischen Zwecken, von Bischoff, Hüttenmeister in Mägdesprung 1848.

rung gegossen worden ist. Hat man das Metall neu zusammenzusetzen, so hindert der Abbrand, dass man beim beginnenden Guss die Zusammensetzung des Metalls mit Genauigkeit angeben kann. Da man aber im Stande ist, bei gehöriger Uebung die quantitative Bestimmung des Kupfers in den Legirungen in weniger als zehn Minuten auszuführen [1]), so würde es sehr zweckmäfsig seyn, einige Zeit vor dem Guss die Analyse der Mischung auszuführen, und das noch fehlende Metall hinzuzufügen.

Vor dem Gusse ist ein starkes Umrühren der Masse sehr nothwendig, damit namentlich die Temperatur des Metalls eine möglichst gleichmäfsige sey; denn dass die einmal mit einander gemischten Legirungen und Metalle sich nach ihrem specifischen Gewichte wieder scheiden sollten, während sie noch flüssig sind, ist mehr als unwahrscheinlich. Die Behauptung einiger Giefser, die letzten Geschütze jedes Gusses seyen zinnreicher als die ersten, ist durchaus durch keine sichere Beobachtung unterstützt.

Beim Erstarren zeigt das Metall die oben angeführte Erscheinung, dass es sich in Kupfer und weifse Bronze theilt. Diese, die leichtflüssigere, bleibt noch flüssig, während das Kupfer bereits erstarrt ist, und wird, da das feste Kupfer voluminöser ist, als das flüssige (es schwimmt auf dem geschmolzenen), von demselben nach oben hinausgepresst. Zugleich wird die länger flüssig bleibende Legirung in die Mitte des Geschützes hineingepresst, und nimmt daher vorzugsweise den inneren Raum ein. Zunächst erstarren die mit der Form in Berührung gekommenen Partieen, der Delphin, der Zapfen, die Traube, und diese Theile haben meist die Zusammensetzung, wie die flüssige Mischung den Ofen verlassen. Die langsamer erstarrenden Theile schliefsen stets von der weifsen Bronze ein, verdrängen sie aber mehr und mehr, so dass sie mit der Neigung nach innen, zugleich auch nach oben hinaufsteigt.

Die erstarrende Metallmasse würde porös werden, wenn sie nicht durch einen starken Druck zusammengepresst würde. Diesen Druck erreicht man durch den sogenannten verlorenen Kopf, eine Verlängerung des Geschützes, welche von $1/3$ bis $1/2$ Länge desselben, senkrecht auf dasselbe aufgegossen, und nachher abgeschlagen wird [2]). An der Stelle, in welcher der verlorene Kopf etwa beginnt, an dem Bändchen am Kopf, geht die Erstarrung ziemlich schnell in das Innere des Metalls fort, da hier die dünnste Stelle der ganzen Masse ist. Der verlorene Kopf drückt daher dann nicht mehr vollkommen auf das noch flüssige, erstarrende Metall; der Druck ist vielmehr schon gehindert durch die sich dazwischen lagernden festen Stücke.

Dieser Umstand, und das nothwendige Zurückdrängen der weifsen Bronze aus dem früher erkaltenden Bodenstück, welches die Gegenden des Geschützes gerade weniger hart macht, welche den stärksten Wirkungen ausgesetzt sind, haben ohne Zweifel ein früher angewendetes

---

[1]) Pelouze, quantitative Bestimmung des Kupfers. Erdm. Journ. XXXVII. 449. XXXVIII. 407.

[2]) Durch diesen Druck wird das Geschütz so dicht, dass man in die ausgebohrte Seele nachher mit grofser Gewalt Wasser, selbst Luft, hineinpressen kann, ohne dass sie hindurchdringt. Nach einigen hundert Schüssen pflegen die Geschütze diese Probe nicht mehr auszuhalten.

Giefsverfahren vortheilhafter gemacht. Geissler[1]) behauptet: der den französischen Geschützen zu seiner Zeit mit Recht eingeräumte Vorzug komme daher, dass die dortigen Giefser das Geschütz mit dem Kopf nach unten gössen, wodurch der verlorene Kopf den Durchmesser des Bodenstücks erhalte, deshalb länger flüssig bleibe, und, da nicht, wie gewöhnlich, eine Zusammenziehung der Gestalt des Geschützes (des Bändchens am Kopfe) durch frühes Erstarren seine Wirkung hindern könne, er auch länger auf das Geschütz einwirke, und es dichter mache. Das Bruchansehn der alten Geschütze ist bei weitem gleichartiger, von lebhafter Farbe, scharfer, dichter Textur; das der neuen Geschütze zeigt Absonderungen, die Farbe ist bleich und matt, die Fläche mehr hakig. Diese Verschiedenheit kann nun auf eine höhere Temperatur des Metalls geschoben werden.

Indem die zinnreiche Legirung sich von aufsen nach innen, von unten nach oben drängt, so bleibt, wenn der verlorene Kopf abgeschlagen ist, das Geschütz als eine im Ganzen kupferreiche Legirung zurück. Der zinnreichste Theil in derselben ist jetzt die Längsaxe. Diese wird, um die Seele herzustellen, herausgebohrt, wobei der Bohrer sehr wohl den starken Widerstand der weifsen Bronze empfindet. Anfangs geht er schwerer wie nachher, denn im Kopf ist diese Legirung überwiegender gegen die Gegend des Bodens. Die Wandungen der erbohrten Seele sind noch reich an weifser Bronze, welche Legirung, wie genaue Analysen von Durchschnitten von Geschützen gezeigt haben, nach aufsen und nach unten hin abnimmt. Man kann daher, was man künstlich herbeizuführen sich bemüht, hier bereits als ausgeführt betrachten: ein bronzenes Geschütz mit einem kupfernen Mantel.

Welches die Zusammensetzung eines fertigen Geschützes sey, kann man auf keine Weise angeben, man kann nur mit Sicherheit behaupten, dass es weniger Zinn im Verhältniss zum Kupfer enthalte, als das zum Guss zusammengesetzte Metall. Nach den Analysen, welche Marchand mit einem nach allen Richtungen hin zersägten Geschütze angestellt hat, scheinen von 11 Thln. Zinn auf 100 Thln Kupfer 1 — $1\frac{1}{2}$ Thle. verloren zu werden, so dass das Geschütz nicht ganz 10 Thle. Zinn auf 100 Thle. Kupfer enthält. Hieraus ist leicht ersichtlich, wie in Beziehung auf die quantitative Zusammensetzung ein Guss aus altem Geschütz unsicher ist, selbst wenn man dasselbe vorher der chemischen Analyse unterworfen hat. Diese giebt nur die Zusammensetzung des gerade gewählten Stückes, ohne die des ganzen Rohrs kennen zu lehren.

Ohne durch die chemische Analyse belehrt zu seyn, wissen die Giefser sehr wohl, dass beim Ausbohren der Seele gewissermafsen das Beste des Rohrs herausgenommen wird. Dartein, welcher 1790 goss, sagt ziemlich unwissenschaftlich [2]): »Die Bohrspähne kommen aus dem Herzen des Geschützes, so dass, wenn sie nicht seinen besten Stoff enthalten, sie doch wenigstens eben so gut sind, wie seine übrigen Theile; daher kommt die Neigung der Künstler, sie bei grofsen Güssen anzuwenden, als ein nützliches Auffrischen, um die zarten Theile zu ersetzen, welche die Gluth des Feuers verzehrt.«

Obgleich die Geschützgüsse so unendlich oft wiederholt worden

---

[1]) Kurieuse vollkommene Artillerie. 1718.

[2]) Traité élementaire. p. 111.

sind, so fehlt es bis zum heutigen Tage an einer gründlichen und rationellen Behandlung dieses Gegenstandes. Die früher und auch noch heute streng beobachtete Geheimthuerei der Giefser, namentlich aus den alten berühmten Giefserfamilien, hat wesentlich dazu beigetragen, dass die Giefskunst wenig Fortschritte gemacht hat. Zwar können wir nicht unbedingt sagen, dass die alten Geschütze besser gewesen sind, als die neuen, denn man hat sie sowohl bei den Proben, als auch bei dem Gebrauch wesentlich mehr geschont, auch wendete man ein Pulver an, welches mit dem heutigen an Stärke gar nicht zu vergleichen ist. Dennoch aber sind wir bis jetzt nicht weiter gekommen, als dass ein jeder Guss eines Geschützes ein, freilich meist einschlagendes, Glücksspiel ist, bei dem aber doch nicht selten der dritte Theil verloren geht. *Md.*

Gestell. Der untere Theil eines Eisenhohofen-Schachtes (siehe Eisen, S. 709) Man unterscheidet Stein-Gestelle und Massen-Gestelle. Erstere werden aus grofsen zugehauenen Stücken feuerfester Gesteine (besonders Sandstein) aufgemauert, letztere aus einer künstlichen Composition (feuerfester Thon und gröblicher Sand) gebildet. Entweder formt man Steine aus dieser Composition oder besser, man stampft die Gestellwände unmittelbar daraus. *Th. S.*

Getreidebranntwein s. Branntwein. Bd. I. S. 929.

Getreideöl s. Kornöl.

Geumbitter. Die Wurzel von *Geum urbanum* enthält aufser vieler Gerbsäure u. s. w. einen bitter schmeckenden Bestandtheil, welchen Buchner d. Aelt. darzustellen gesucht und so genannt hat. Aus seinen Angaben sieht man jedoch die Natur desselben noch nicht ganz klar ein, unstreitig weil er noch nicht völlig rein erhalten wurde.

Die Wurzel wird pulverisirt, mit $\frac{1}{3}$ Kalkhydrat vermischt, das Gemenge mit 40procentigem Alkohol ausgezogen, die weingelbe Lösung filtrirt und der Alkohol daraus abdestillirt. Die rückständige Flüssigkeit wird im Wasserbade bis zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit Alkohol von 0,833 digerirt, und die Lösung noch warm filtrirt und erkalten gelassen, wobei sie durch eine Verbindung von dem Bitterstoff mit Kalk gelatinös wird, aber klar bleibt. Man verdunstet sie zur Trockene, löst den Rückstand in Wasser, fällt den Kalk durch Oxalsäure aus, filtrirt, sättigt die frei gewordene Säure mit kohlensaurem Bleioxyd, filtrirt und verdunstet. Der trockene Rückstand wird mit Alkohol behandelt, die Lösung filtrirt, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und, ohne filtrirt worden zu seyn, zur Trockene verdunstet. Man erhält eine schwarze Masse, welche mit Alkohol eine Lösung giebt, die nach dem Abfiltriren des Schwefelbleies und Verdunsten das Geumbitter zurücklässt.

Es ist amorph, extractartig, klar, honiggelb, neutral. Löst sich schwer aber trübe in kaltem, und klar in heifsem Wasser auf. Säuren scheiden es aus der Lösung mit weifser Farbe ab. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst Mit Alkalien, Kalk und mit Bleioxyd bildet es in Wasser leicht lösliche, nicht krystallisirende Verbindungen. Aus der Lösung in Alkali wird es durch Säuren

weiſs niedergeschlagen, und, dann in Alkohol und in Aether aufgelöst, bleibt es bei deren Verdunsten harzähnlich und fast farblos zurück. Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen und färben es, erstere gelb und letztere roth. Es enthält keinen Stickstoff.

Nach diesen Angaben will es scheinen, als sey das Geumbitter eigentlich eine Säure, welche nach obigem Verfahren mit Alkali verbunden erhalten wurde, worauf die Fällung der Lösung in Wasser durch Säuren und das Verhalten zu Basen hindeutet. *Wrs.*

Gewicht. Unter dem Gewicht eines Körpers versteht man den Druck, welchen derselbe auf seine Unterlage ausübt. Seit Newton nimmt man an, dass der Grund dieses Druckes in einer allgemeinen Eigenschaft der Materie liegt, welche den Namen allgemeine Schwere oder Gravität erhalten hat. Sie besteht darin, dass alle Körper sich gegenseitig mit einer Kraft anziehen, welche im Verhältniss des Productes der Massen des anziehenden und angezogenen Körpers und im umgekehrten Verhältniss des Quadrates der Entfernung steht.

Die Körper auf der Oberfläche der Erde sind schwer, weil die Anziehung aller Massentheile des Erdkörpers, deren Resultirende von der Senkrechten auf den Horizont nur in seltenen Fällen um Weniges abweicht, auf dieselben wirkt. Es leuchtet sonach ein, dass das Gewicht eines Körpers ebensowohl wie durch seine eigene Masse, auch durch die der Erde, und dass es ferner durch den Abstand von dem Mittelpunkt der Erdanziehung bedingt ist. Derselbe Körper übt auf dem Gipfel des Chimborasso einen geringeren Druck auf die Unterlage aus, oder er hat dort ein geringeres Gewicht, als an der Meeresfläche. Diese Gewichtsabnahme giebt sich freilich auf der Waage nicht zu erkennen, weil sie für die Gegengewichte, welche man an beiden Vergleichsstellen anwendet, ganz in dem nämlichen Maaſse stattfindet. Um sie wahrzunehmen, müsste man das Gewicht des Körpers mit einer Kraft ins Gleichgewicht setzen, welche mit der Schwere in keinem bemerkbaren Zusammenhange steht. Eine elastische Feder z. B. würde durch das Gewicht desselben Körpers in groſsen Höhen weniger stark zusammengepresst, als an tiefer gelegenen Punkten. — Aber auch an der Meeresfläche bleibt sich das Gewicht eines Körpers nicht in allen Gegenden der Erde gleich. Es ist am Aequator geringer als in höheren Breiten, einestheils darum, weil die Erdoberfläche am Aequator weiter vom Mittelpunkt der Erde absteht, als an den Polen, anderntheils, weil die der Schwere entgegenwirkende Schwungkraft um so stärker wird, je näher ein Punkt dem Aequator liegt, einen je gröſseren Kreis er also bei der Umdrehung der Erde innerhalb 24 Stunden beschreiben muss. — Derselbe Körper, welcher an der Meeresfläche 1 Kilogr. wiegt, wird an der Oberfläche des Mondes einen geringeren Druck auf die Unterlage ausüben, da die Summe aller Anziehung jenes Himmelskörpers auf seine Masse geringer ist, als die Erdschwere [1]).

Schon längst haben Fallversuche, mit Körpern aus verschiedener Masse angestellt, bewiesen, dass die Schwere auf alle eine gleiche Wir-

[7]) 1 Kilogr. auf der Oberfläche der Erde wiegt nur $\frac{1}{5}$ Kilogr. an der Mondoberfläche.

kung äufsert und mit noch gröfserer Schärfe geht dies aus der gleichen Schwingungsdauer gleich langer Pendel von verschiedener Masse hervor. Da die Materie den Raum nicht stetig erfüllt, und man daher aus dem Rauminhalt eines Körpers auf die Gröfse seiner Masse nicht schliefsen darf, so bietet sich das Gewicht als ein erwünschter Maafsstab hierfür dar. Es ist Lavoisier's gröfstes Verdienst, dieses Maafs auf dem Felde chemischer Forschung zur vollen Anerkennung gebracht zu haben. Es steht seitdem der Grundsatz in der chemischen Analyse fest, nur das als Bestandtheil eines Körpers anzunehmen, was auf die Waage wirkt. (Ueber die Waage, sowie über Wägen und Gewichte siehe die Artikel Waage und Gewichte).

Für genaue Wägungen hat man darauf Rücksicht zu nehmen, dass jeder Körper, der von einem flüssigen Mittel umgeben ist, zufolge des Archimedischen Grundsatzes nicht mehr den vollen Druck auf die Unterlage ausübt. In der Luft vermindert sich das Gewicht jedes Körpers um so viel, als das von ihm verdrängte Luftvolum wiegt. Auf der Waage wird daher das Gewicht eines Körpers nur dann richtig gefunden, wenn er mit den angewandten Gewichten gleichen Raum einnimmt; man findet ihn zu leicht, wenn sein Volum gröfser ist, zu schwer im entgegengesetzten Falle, und es ist klar, dass der Fehler mit der Dichte der Luft, also mit Barometerstand und Temperatur veränderlich seyn muss. Bei genauen Wägungen, namentlich von weniger dichten Körpern, muss dieser Fehler in Rechnung genommen werden.

Dasselbe Gesetz, welches den oben angeführten Fehler bedingt, gestattet auf der anderen Seite eine sehr nützliche Anwendung zur Vergleichung der Gewichte verschiedener Körper bei gleichen Volumen oder zur Ausmittelung ihrer relativen Dichte. (Siehe Art. Dichtigkeit). Bekanntlich vergleicht man in dieser Beziehung alle Körper mit dem Wasser und nennt die Zahl, welche ausdrückt, wieviel mal das Gewicht eines Körpers gröfser ist, als dasjenige eines gleich grofsen Volums Wasser im Zustande der gröfsten Dichte (bei $+ 4^0,09$ C) das specifische Gewicht des Körpers.

Der Chemiker musste vor noch nicht langer Zeit das specifische Gewicht eines Körpers als einen Werth betrachten, der höchstens als Kriterium der Reinheit einer Substanz dienen konnte, aber mit den übrigen chemischen und physikalischen Eigenschaften derselben in keiner nothwendigen Beziehung stand. Seit Gay-Lussac's Entdeckung, dass sich die Gase in einfachen Raumverhältnissen verbinden, und seitdem ähnliche Beziehungen, namentlich durch Kopp, für Flüssigkeiten organischer Abstammung nachgewiesen wurden, sind die specifischen Gewichtszahlen als ein Hülfsmittel der chemischen Analyse und als ein wesentlicher Charakter der molekularen Constitution der Körper zu betrachten.

Methoden der Bestimmung specifischer Gewichte.

Die expeditiven Methoden, die dichten flüssigen Körper, namentlich zu technischen Zwecken zu bestimmen, siehe unter Aräometer. Die Bestimmung der specifischen Gewichte von Dämpfen, siehe in dem Art. Dampf.

A. Das specifische Gewicht fester Körper.

Man wägt den festen Körper zuerst in der Luft, hängt ihn alsdann

an einem feinen Drahte oder einem Haar an die hydrostatische Waage, lässt ihn in ein Gefäfs mit destillirtem Wasser eintauchen und bestimmt sein Gewicht. Der Unterschied zwischen diesem Gewichte und dem in der Luft gefundenen ist das Gewicht einer Wassermasse, welche gerade das Volum des Körpers erfüllt. Man hat daher das absolute Gewicht des Körpers P durch den Gewichtsunterschied p zu dividiren, um das specifische Gewicht des Körpers zu erhalten. — Bei der hydrostatischen Wägung hat man darauf zu achten, dass nicht Luftblasen an dem untergetauchten Körper hangen bleiben, welche sein Gewicht scheinbar vermindern würden; ferner, dass die Trägheit des Apparates, insofern sie auf der Adhäsion der Wasseroberfläche auf dem Drahte oder Haare beruht, überwunden wird. Der Fehler, welcher durch das Eintauchen eines Stückchens Draht in das Wasser entsteht, kann, wenn er überhaupt merklich seyn sollte, dadurch compensirt werden, dass man den Draht gleich anfangs soweit eintauchen lässt, als nöthig ist, ihn an der Waage ins Gleichgewicht bringt und dann erst den Körper anhängt, dessen specif. Gew. bestimmt werden soll.

Das absolute Gewicht solcher Körper, welche Wasser einsaugen, wie z. B. die Hölzer, muss doppelt bestimmt werden, einmal in gewöhnlichem lufttrockenem Zustande, sodann, nachdem diese Körper völlig mit Wasser durchdrungen sind. Die Abnahme des letzteren Gewichtes beim Eintauchen unter Wasser wird gemessen, und damit in das Gewicht der lufttrockenen Substanz dividirt. Man erhält auf diese Weise das specifische Gewicht des Körpers, die Zwischenräume mit eingerechnet. Dieselbe Substanz in Pulverform oder in Fasern zerkleinert, hat ein gröfseres specifisches Gewicht. So ist z. B. das specifische Gewicht von Buchenholz in frischem Zustande = 0,9476, trocken = 0,5474, dagegen in Fasern zerkleinert und scharf getrocknet = 1,29. — Körper, welche auf Wasser schwimmen, werden mit schwereren Substanzen, deren specif. Gew. bereits bekannt ist, verbunden, eingetaucht, oder man bringt sie in Flüssigkeiten, welche leichter sind als Wasser und deren specif. Gew. nach einer der unten angegebenen Methode bestimmt worden ist. — Auch dann ist es nöthig, eine andere Flüssigkeit zu wählen, wenn die zu untersuchende Substanz in Wasser auflöslich ist. Man kann sich des Terpentinöls, des Alkohols u. s. w. bedienen. Da die Dichte der Körper sich mit zunehmender Temperatur vermindert, die Ausdehnung durch die Wärme aber für verschiedene Substanzen sehr ungleich ist, so ist es nöthig, für die Ableitung der specif. Gewichtszahlen bestimmte Vergleichungstemperaturen festzusetzen: Nehmen wir ein für allemal an, dass das Gewicht einer jeden Substanz mit dem Gewichte einer Masse Wasser im Zustande der gröfsten Dichte verglichen werden soll, welche denselben Raum einnimmt, den der betreffende Körper bei 0° C. erfüllt, so sind an den unmittelbaren Beobachtungsresultaten die folgenden Correctionen anzubringen. Das absolute Gewicht P ist um das Gewicht des verdrängten Luftvolums $\frac{p}{770}$ zu vermehren, nachdem man dasselbe noch für die Ausdehnung der Substanz von 0° an bis zur Beobachtungstemperatur t corrigirt hat. Es sey die räumliche Ausdehnung des gewogenen Körpers gleich k, so ist das corrigirte absolute Gewicht $P + \frac{p\,(1 - kt)}{770}$;

der Gewichtsverlust unter Wasser muss in dem Verhältniss vermehrt werden, als das Wasser von dem Punkt seiner gröſsten Dichte bis zur Beobachtungstemperatur sich ausdehnt, er muss dagegen vermindert werden wegen der Ausdehnung der abgewogenen Substanz. Hat sich das Wasser ausgedehnt im Verhältnisse von $1 : 1 + \triangle$, so ist die corrigirte Gewichtsabnahme unter Wasser $= p\,(1 + \triangle)\,(1 - kt)$ und endlich das specif. Gew.

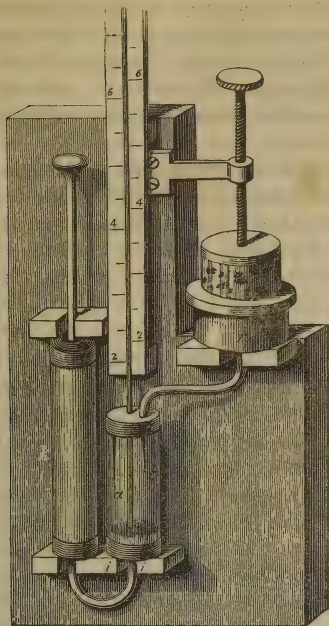
$$s = \frac{P + \frac{p(1-kt)}{770}}{p(1+\triangle)(1-kt)}$$

Um das specif. Gew. von pulverförmigen Körpern nach der hydrostatischen Methode zu bestimmen, kann man sich (Scheerer) eines aus einem massiven Stück Silber ausgedrehten Eimerchens bedienen, welches nach unten in einen spitzen Kegel ausgeht, und auf welches sich ein Deckel von ganz gleicher Form gedrängt aufschieben lässt. Dasselbe wird an einem einfachen Haare an der hydrostatischen Waage aufgehängt und bewegt sich im Wasser äuſserst leicht, einestheils wegen seiner Form, anderntheils wegen der geringen Reibung zwischen Wasser und dem polirten Metall. Das gepulverte Mineral etc. wird nebst dem Silbergefäſs unter destillirtem Wasser ausgekocht und nachdem es erkaltet, in das Gefäſs gefüllt; alsdann verfährt man, wie oben angegeben worden ist. — Man kann zu demselben Zwecke auch ein Glasgefäſs mit weiter Oeffnung anwenden, welches sich mittelst eines konisch eingeschlossenen Stöpsels dicht verschlieſsen lässt. Dasselbe wird mit reinem Wasser gefüllt, auſsen sorgfältig abgetrocknet und gewogen. Man bringt alsdann den pulverförmigen Körper in das Gefäſs, befreit ihn durch die Siedhitze oder unter der Luftpumpe von der anhängenden Luft und wägt alsdann wieder. Da Niederschläge, so lange sie noch feucht sind, keine Luft einschlieſsen, so ist es zweckmäſsig, ihr specif. Gew., wo es angeht, so zu bestimmen, dass man zuerst den frischen Niederschlag, mit reinem Wasser gemengt, wägt, dann abdampft, trocknet und die Wägung in der Luft folgen lässt.

Der Rauminhalt pulver- oder faserförmiger Substanzen kann übrigens auch, ohne dass man genöthigt wäre, dieselben in Wasser zu bringen, mittelst des Volumenometers, Fig. 69, gemessen werden. Zu diesem Ende wird die Substanz in einem Platintiegel in den weiten Glascylinder r eingesetzt, dieser mit der genau aufgeschliffenen Glasplatte bedeckt und der luftdichte Verschluss mit Hülfe einer Schraube, welche direct auf ein untergeschobenes Korkstück drückt, gesichert. Der Raum r steht übrigens vorerst noch durch die Röhre i, den Cylinder ab und die unten offene Steigröhre c mit der äuſseren Luft in Verbindung. Sobald man den Kolben in den mit Quecksilber gefüllten Cylinder k herabdrückt, erhebt sich der Quecksilberspiegel in ab; von dem Augenblicke an, wo es die Mündung c der Steigröhre schlieſst, hat man in den Räumen r, i, und ab ein abgeschlossenes Luftvolum. Drückt man den Quecksilberspiegel nun bis zur Spitze a hinauf, so wird dieses Luftvolum comprimirt und in der Steigröhre erhebt sich eine dem vermehrten Druck entsprechende Quecksilbersäule, deren Höhe an einer Theilung gemessen wird. Gesetzt, diese Höhe sey h, der während des Versuchs stattfindende Barometerstand B, der Raum im Cylinder zwischen c und der Spitze $a = v$, so findet man

das im Apparate nach Einbringung der Substanz vorhandene Luftvolum

Fig. 69.



aus der Gleichung $\frac{x}{x-v} = \frac{B+h}{B}$; worin v ebenso, wie das Volum V, welches der Apparat vor Einbringung der Substanz fasst, durch vorläufige Versuche ausgemittelt werden muss. Der Raumgehalt der Substanz ist alsdann $= V - x$. Die zweite Drahtspitze b, welche etwas höher steht, kann jedesmal zu einem Controleversuch angewandt werden.

B. Das specifische Gewicht tropfbar flüssiger Körper.

Auch für diese Körper führt die hydrostatische Methode zu den genauesten Resultaten. Ein und derselbe Körper wird zuerst in der Luft, sodann in Wasser und endlich in der Flüssigkeit abgewogen, deren specifisches Gewicht gemessen werden soll. Es versteht sich, dass man hierzu einen Körper von hinlänglich grofsem Volum wählt, welcher sich in keiner der in Betracht kommenden Flüssigkeit verändert. Das specifische Gewicht Gew. ist gleich dem Quotienten aus dem Gewichtsverluste, welchen der Körper in der untersuchten Flüssigkeit, dividirt durch denjenigen, welchen er im Wasser erleidet. Würden die beiden Wägungen bei verschiedenen Temperaturen t und t' angestellt, und dehnt sich die untersuchte Flüssigkeit von 0^0 bis t'^0 im Verhältniss von $1 : 1 + \triangle'$ aus, ist ferner der räumliche Ausdehnungscoefficient des abgewogenen festen Körpers $= k$, die Ausdehnung des Wassers von dem Punkte der gröfsten Dichte bis zur Temperatur $t = \triangle$, so ist das specif. Gew.

$$s = \frac{p'(1 - kt')(1 + \triangle')}{p(1 - kt)(1 + \triangle)}$$

Eine zweite, nicht völlig so genaue Methode, das specif. Gew. tropfbar flüssiger Körper zu bestimmen, besteht darin, dass man ein Glasfläschchen mit engem Halse bis an ein bestimmtes Merkzeichen zuerst mit Wasser und dann, nachdem es wieder völlig ausgetrocknet worden, mit der zu untersuchenden Flüssigkeit füllt und beide Male wägt. Hat man das Glasgefäfs vorher leer gewogen, so ergeben sich aus diesen drei Wägungen die Gewichte P und P' des Wassers und der zweiten Flüssigkeit, welche den nämlichen Raum erfüllen, und der Quotient $\frac{P'}{P}$ giebt das specif. Gew. der Flüssigkeit.

Um zum Behufe der anzubringenden Correctionen, wegen der Ausdehnung der beiden Flüssigkeiten und des Glasgefäfses durch die Wärme, die Temperaturen ganz sicher zu haben, bei welchen die Füllung des Gefäfses stattfand, füllt man dasselbe jedesmal um ganz wenig

über den an dem engen Halse angebrachten Merkstrich, lässt es dann in eine gröfsere Wassermasse eintauchen, deren Temperatur sich während des Versuchs constant erhält und durch eingesenkte Thermometer gemessen wird. Man nimmt dann, wenn man überzeugt ist, dass das Gefäfs, sammt der darin enthaltenen Flüssigkeit, die Temperatur des Wassers angenommen hat, die noch über dem Merkstrich stehende Flüssigkeit mittelst eines wollenen Fadens oder eines Stückchens Fliefspapier weg, trocknet sorgfältig ab und wiegt.

Gesetzt, die Temperaturen, bei welchen die Füllungen statthaben, seyen t und t', die entsprechenden Ausdehnungen der Flüssigkeiten seyen $\triangle$ und $\triangle'$, und die räumliche Ausdehnung der Glasmasse, woraus das Gefäfs besteht, sey k, so ist das specif. Gew.

$$s = \frac{P'(1-kt')(1+\triangle')}{P(1-kt)(1+\triangle)}$$

C. Das specifische Gewicht der Gase.

Die Methode, die Dichtigkeit der Gase zu bestimmen, besteht darin, dass man einen grofsen Glasballon wägt, 1) wenn derselbe mit vollkommen trockener Luft bei einer bekannten Temperatur t und einem bekannten Druck der Atmosphäre H gefüllt ist; 2) nachdem man denselben soweit ausgepumpt hat, dass die innere Luft nur noch einen sehr geringen Druck h ausübt, wobei die Temperatur t, wie dies meist der Fall seyn wird, der vorigen gleich ist; 3) nachdem derselbe mit vollkommen reinem Gase unter dem Druck H' und bei der Temperatur t' gefüllt worden; 4) endlich, nachdem derselbe wieder so weit ausgepumpt worden, dass das Gas nur einen sehr schwachen Druck h' bei der Temperatur t' ausübt.

Sind P, p, P', p' die Resultate dieser vier Wägungen, so ist das Gewicht der Luft, welche den Ballon bei der Temperatur t und unter dem Druck $H-h$ füllt, gleich $P-p$, also das Gewicht der Luft, welche denselben bei 0^0 und unter dem Druck von 760^{mm} füllen würde

$$(P-p)\,\frac{760}{H-h}\cdot\frac{1+\alpha t}{1+kt}$$

worin α der Ausdehnungscoefficient der Luft und k der des Gases ist. Ganz ähnlich berechnet sich das Gewicht des Gases, welches den Ballon bei 0^0 und 760^{mm} Druck füllen würde gleich

$$(P'-p')\,\frac{760}{H'-h'}\cdot\frac{1+\alpha' t'}{1+kt'}$$

und somit das specif. Gew. des Gases:

$$s=\frac{P'-p'}{P-p}\cdot\frac{H-h}{H'-h'}\cdot\frac{1+kt}{1+kt'}\cdot\frac{1+\alpha' t'}{1+\alpha t}$$

Der Ballon, welcher etwa einen Gehalt von 10 Litr. haben mag, muss durch drei Röhren mit einer Luftpumpe, mit einem Gasentbindungsapparat und mit einem Manometer in Verbindung gesetzt werden können. Um jede Temperaturcorrection zu vermeiden, kann man den Ballon während der Füllung in ein Gefäfs von Zink setzen, worin man ihn vollständig mit schmelzendem Eise umhüllt. Bringt man den gefüllten Ballon, ehe man ihn verschliefst, mit der äufseren Luft in Gemeinschaft, so setzt sich das Gas mit dem atmosphärischen Druck ins Gleichgewicht. Nachdem man den gefüllten Ballon gewogen hat, um-

giebt man ihn aufs Neue mit Eis, setzt ihn mit der Luftpumpe und dem Manometer in Verbindung, pumpt aus, trennt dann die Luftpumpe ab und misst nach einiger Zeit mit dem Kathetometer den Niveauunterschied beider Quecksilbersäulen in dem Manometer. Bei der ersten Einfüllung eines neuen Gases in den Ballon wird man dasselbe nie rein erhalten, weil die vorher angewandte Gasart durch die Luftpumpe unmöglich ganz entfernt werden konnte. Man pumpt daher wiederholt aus und kann erst nach etwa drei Füllungen erwarten, dass das Gewicht des Ballons sich nicht mehr verändert.

Eine merkliche Unsicherheit der Wägung des Ballons entspringt daraus, dass man zu seinem scheinbaren Gewicht das Gewicht der durch seine äufsere Hülle verdrängten Luft hinzufügen muss. Dies letztere Gewicht ist in manchen Fällen bedeutender, als das des Gases, welches den Ballon füllt, und muss daher wenigstens mit einer gleichen Genauigkeit bekannt seyn. Da die Luft in einem eingeschlossenen Zimmer ihre Zusammensetzung sehr merklich ändern kann, da ihre Temperatur und ihr Feuchtigkeitsgehalt unaufhörlich schwanken, so sah sich Regnault veranlasst, zur Vermeidung der Unsicherheiten, welche aus jenen Veränderungen entspringen, den folgenden Kunstgriff anzuwenden. Nachdem er den Ballon mit Wasser gefüllt, zuerst in der Luft und dann unter Wasser gewogen und dadurch den von ihm eingenommenen Raum bestimmt hatte, wählte er einen zweiten Ballon von fast gleicher Geräumigkeit, ergänzte, was noch fehlte durch eine zugeschmolzene Glasröhre und hing dieses System an der zweiten Waagschale der Waage auf. Waren diese beiden Ballons verschlossen und an der Waage einmal ins Gleichgewicht gebracht, so erhielt sich dasselbe wochenlang in aller Strenge, wie auch die Temperatur und der Druck der Atmosphäre wechseln mochte. Wiederholt man die Füllungen des Ballons mit denselben Gasarten, während derselbe mit Dämpfen von siedendem Wasser umgeben ist, so kann man sich überzeugen, ob das Verhältniss der Dichte der Gase zu einander auch in höheren Temperaturen das nämliche bleibt, sowie man auch bei Wiederholung der Versuche, sowohl bei der Eis-, als bei der Siedetemperatur und bei verschiedenem Druck finden kann, ob die Gase bei den genannten Temperaturen dem Mariotte'schen Gesetze genau folgen.

Bemerkungen über die Resultate der Dichtigkeits-Bestimmungen.

1) Gasförmige Körper. Da sich die Gase in einfachen Raumverhältnissen verbinden, so sind die specif. Gew. der einfachen Gase, wenn man sie auf das des Sauerstoffs als Einheit bezieht, entweder den Atomgewichten gleich oder sie stehen zu denselben in einfachen Verhältnissen. Man vergleiche z. B. die von Regnault neuerdings gefundenen Werthe mit dem Verhältnisse der Atomgewichte, unter welchen hier durchgängig die eigentlichen Aequivalentgewichte verstanden werden

	Gewichte gleicher Volume, beobachtet	Verhältniss der Atomgewichte	Specif. Gewicht berechnet
Sauerstoffgas .	1,10563	1,10563	1,10563
Wasserstoffgas .	0,06926	0,13820	0,06910
Stickstoffgas . .	0,97137	1,93485	0,96743

so sieht man, dass ein Atom Wasserstoff- oder Stickstoffgas einen doppelt so grofsen Raum einnimmt als ein Atom Sauerstoffgas. Chlor, Brom, Jod und Quecksilber haben im Gaszustand mit dem Wasserstoff, Phosphor und Arsenik mit dem Sauerstoff einerlei Atomvolum, während ein Atom Schwefel nur ⅓ des Raumes eines Sauerstoffatoms einnimmt. Gmelin nennt daher den Wasserstoff und die analogen Elemente einatomig, den Sauerstoff und die gleichartigen Gase zweiatomig, den Schwefel sechsatomig, indem diese Verhältnisszahlen die Menge der Atome in gleichen Volumen ausdrücken, und es ist klar, dass man aus dem specif. Gewichte eines Gases und den Atomgewichten der übrigen deren spec. Gew. berechnen kann, wenn man einmal weifs, in welche jener Reihen dieselben gehören.

Diese Controle der specifischen Gewichtsbestimmung erstreckt sich auch auf die gasförmigen Verbindungen gasförmiger Elemente, indem deren Raumgehalt entweder der Summe der Volume des Bestandtheils gleich ist, oder doch zu derselben in einfachem Verhältnisse steht. Im letzteren Falle findet, mit Ausnahme eines einzigen Beispieles (des Schwefelquecksilbers), immer Verdichtung Statt. Ein Volum Stickstoffgas verbindet sich mit 1 Volum Sauerstoffgas zu zwei Volumen Stickoxydgas, also ohne Verdichtung; 1 Volum Stickgas mit 3 Volumen Wasserstoffgas zu zwei Volumen Ammoniakgas, also mit Verdichtung im Verhältniss von 2 : 1. Die specif. Gew. berechnen sich hiernach

$N =$	0,97137	$N =$	0,97137
$O =$	1,10563	$3H =$	0,20778
1,0385 =	½ . 2,07700	0,58957 =	½ . 1,17915

Man kann mit Benutzung der hier mitgetheilten Sätze auch ein hypothetisches specif. Gew. für den Gaszustand solcher Körper berechnen, welche in der That nie in dieser Aggregatform erhalten worden sind; wenn man nur vorher eine Annahme darüber gemacht hat, als wie vielatomig das betreffende Gasvolum betrachtet werden soll. Nimmt man z. B. an, dass 1 Volum Kohlenoxyd aus ½ Volum Kohlendampf und ½ Volum Sauerstoff, 1 Volum Kohlensäure aus ½ Volum Kohlendampf und 1 Volum Sauerstoff bestehen, so dass demnach der Kohlendampf in die Reihe der zweiatomigen Gase gehört, so berechnet sich sein specif. Gew = 75,44 . 1,10563 = 0,83409.

Eine Tabelle der specif. Gew. gasförmiger Körper ist hier nicht mitgetheilt, weil eine solche bereits in grofser Vollständigkeit im Art. Dampf, Bd. II., S. 478 enthalten ist.

In Beziehung der Dämpfe organischer Verbindungen wird hier noch bemerkt, dass bei denselben äufserst einfache Verdichtungsverhältnisse der Gasvolume der Elemente zu demjenigen der Verbindung stattfinden. Addirt man die Gewichte der Gasvolume der Elemente, so ist die Summe jedesmal gleich dem Gewichte, entweder von zwei oder vier Volumen der Verbindung. Wenn man sich bequemen will, bei einigen Verbindungen das Atomgewicht zu verdoppeln, so kann man sämmtliche Fälle auf eine Verdichtung auf vier Volumen zurück führen. Das specif. Gew. des Weingeistdampfes ($C_4H_6O_2$) berechnet sich hiernach z. B.:

4 Volume Kohlendampf	= 3,33636
12 Volume Wasserstoff	= 0,83112
2 Volume Sauerstoff	= 2,21126
4 Volume Weingeist	= 6,37874
1 Volum Weingeist	= 1,59468

Einige Anomalien, welche noch stattzufinden schienen, indem der Dampf der Essigsäure, der Buttersäure, der Ameisensäure, des Anisöls eine gröfsere Dichte zeigten, als der Condensation in vier Volume entspricht, sind durch die Untersuchungen von Cahours und Bineau beseitigt worden. Es ergab sich, dass das Verhältniss der Dichte dieser Körper zu derjenigen ihrer Elemente in der Nähe des Siedepunktes mit der Temperatur veränderlich und erst weit über dem Siedepunkte constant und einer Condensation auf vier Volume entsprechend sey; nämlich:

		Dampfdichte	Siedepunkt	Theor. Dichte
Essigsäure	bei 125°	3,20	117°,3	
	bei 250°	2,08		2,0799
Buttersäure	bei 177°	3,68	157°	
	261°	3,07		3,0505
Ameisensäure	bei 111°	2,125	105°,3	1,5946
Anisöl	bei 245°	5,98	222°	
	338°	5,19		5,1304

Die Dämpfe unorganischer Verbindungen zeigen mannichfaltigere Verdichtungsverhältnisse.

Beim Uebergang aus dem gasförmigen in den tropfbarflüssigen oder starren Zustand erleiden die Atomvolume keineswegs wie Person annahm, eine gleiche Verdichtung. Chlor verdichtet sich 418mal, Brom 422mal, Jod 437mal, Phosphor 309mal, Arsenik 440mal, Schwefel 231mal, Quecksilber 1485mal, Kohlenstoff 3240mal.

2) Tropfbarflüssige Körper. Nur für solche organische Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerssoff enthalten und mit geringerer Sicherheit für solche, welche aufserdem noch Chlor, Stickstoff und Schwefel einschliefsen, hat man es bis jetzt versucht, das specif. Gew. aus dem der Bestandtheile abzuleiten.

Die Beobachtung, dass bei gewissen organischen Verbindungen die Summe der Volume der Bestandtheile nur dann dem Volum der Verbindung gleich sey, wenn man die sämmtlichen Rauminhalte bei Temperaturen vergleicht, bei welchen die Wärme gleiche Wirkung auf die Körper äufsert, veranlasste Kopp zu der Ansicht, dass die Atomvolume der Bestandtheile und der Verbindung immer für solche sogenannte correspondirende Temperaturen berechnet und verglichen werden müssen, wenn sich die stattfindenden Regelmäfsigkeiten ungetrübt zu erkennen geben sollen. Als correspondirende Temperaturen aber sind diejenigen zu betrachten, bei welchen die Spannkraft der Dämpfe der Flüssigkeiten gleich ist, oder als genäherte Werthe derselben solche, welche gleichviel von den Siedepunkten der Flüssigkeiten abstehen. Es sind z. B. bei den Siedepunkten die specif. Volume

des Alkohols = 777,7 des schwefligsauren Aethers = 931,5
des Wassers = 117,0 der schwefligen Säure = 274,8

Untershied = 660,7 Unterschied = 656,7

Diese Unterschiede sind dem specif. Volume des Aethers, welches = 665,0 gefunden wurde, sehr nahe gleich.

Gestützt auf die Wahrnehmung, dass das specif. Volum einer Verbindung sich nicht erheblich ändert, wenn ein Aequivalent Wasserstoff in derselben durch ein Aequivalent Sauerstoff ersetzt wird, nahm Kopp die Aequivalent-Volume beider Elemente gleich grofs an und fand aus dem Wasser das specif. Volum des Sauerstoffs = 58,5, das des Wassersoffs = 29,25 und aus dem Alkohol und Aether das des Kohlenstoffs im Mittel zu 78,0. Es sind dies diejenigen Volume, welche jene drei Elemente in einer flüssigen Verbindung bei ihrer Siedetemperatur einnehmen. Da keine Anhaltpunkte gegeben sind, um die Aenderung dieser Volume durch die Temperatur zu erfahren, so ersetzte Kopp diesen Mangel vorläufig durch die Hypothese, dass die Zusammenziehung der drei Elemente vom Siedepunkte aus gleich stark sey. Für einen Abstand von D^0 unter dem Siedepunkte sind daher die specif. Volume die folgenden:

$$(C) = 78,0 - 0,08\,D;\ (H) = 29,25 - 0,03\,D;\ (O) = 58,5 - 0,06\,D.$$

Hiernach berechnet sich die folgende Tabelle, welche die specif. Volume der drei Elemente für gegebene Abstände vom Siedepunkte einer Verbindung enthält.

D	(*C*)	(*H*)	(*O*)	*D*	(*C*)	(*H*)	(*O*)
0	78,0	29,25	58,5	160	65,2	24,45	48,9
10	77,2	28,95	57,9	170	64,4	24,15	48,3
20	76,4	28,65	57,3	180	63,6	23,85	47,7
30	75,6	28,35	56,7	190	62,8	23,55	47,1
40	74,8	28,05	56,1	200	62,0	23,25	46,5
50	74,0	27,75	55,5	210	61,2	22,95	45,9
60	73,2	27,45	54,9	220	60,4	22,65	45,3
70	72,4	27,15	54,3	230	59,6	22,35	44,7
80	71,6	26,85	53,7	240	58,8	22,05	44,1
90	70,8	26,55	53,1	250	58,0	21,75	43,5
100	70,0	26,25	52,5	260	57,2	21,45	42,9
110	69,2	25,95	51,9	270	56,4	21,15	42,3
120	68,4	25,65	51,3	280	55,6	20,85	41,7
130	67,6	25,35	50,7	290	54,8	20,55	41,1
140	66,8	25,05	50,1	300	54,0	20,25	40,5
150	66,0	24,75	49,5	310	53,2	19,95	39,9

Will man hiernach z. B. die Dichte des Benzoësäureäthers ($C_{18}H_{10}O_4$), welcher bei 209° siedet, für die Temperatur von 10°, bei welcher Dumas das specif. Gew. = 1,054 fand, berechnen, so hat man

$$\begin{aligned} 18\,(C) &= 1117,8 \\ 20\,(H) &= 470,4 \\ 4\,(O) &= 186,24 \\ \hline & \quad 1774,44 \end{aligned}$$

Dividirt man mit dieser Summe in das Atomgewicht des Benzoësäureäthers = 1875, so erhält man das spec. Gew. 1,056, welches nahe genug mit dem berechneten übereinstimmt.

Dieselbe Berechnungsweise hat für Chlor aus dem Chlorbenzid das Volum 136,5 — 0,14 *D*, für Stickstoff als Mittel aus mehreren Verbindungen das Volum 87,75 — 0,9 *D*, für Schwefel 146,25 — 0,15 *D* geliefert und es kann hiernach das specif. Volum einer flüssigen Verbindung, welche aus *a* Atomen Kohlenstoff, *b* Atomen Wasserstoff, *c* Atomen Sauerstoff, *d* Atomen Chlor, *e* Atomen Stickstoff, *f* Atomen Schwefel besteht, für eine Temperatur, welche um D^0 unter ihrem Siedepunkte liegt, annähernd ausgedrückt werden durch die Formel

$$(8a + 3b + 6c + 14d + 9e + 15f)\,(9{,}75 - 0{,}01\,D).$$

Genauer fallen im Allgemeinen die Resultate aus für Verbindungen, welche nur die drei ersten dieser Elemente enthalten, so dass man sich auf die Formel

$$(8a + 3b + 6c)\,(9{,}75 - 0{,}01 D)$$

beschränken kann. Indessen ist nicht zu verkennen, dass die Abweichungen der berechneten Werthe von den beobachteten immer noch zu grofs sind, als dass man auch dieser letzteren Formel eine definitive Gültigkeit zuschreiben könnte.

Schröder glaubt die specif. Volume von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in flüssigen organischen Verbindungen gleich annehmen zu müssen. Nimmt man mit ihm das Aequivalent des Wasserstoffes zur Einheit an, setzt das des Kohlenstoffes = 6, das des Sauerstoffes = 8, so ist das spec. Volum des Weingeistes beim Siedepunkte = 62,2, und dieses, dividirt durch 6, giebt das specif. Volum eines Doppelatoms C, H oder O = 10,379 und nach Gay-Lussac's Versuchen über die Zusammenziehung des Weingeistes von der Siedehitze abwärts, welche bis zu 70^0 unterhalb des Siedepunktes gehen, ergiebt sich die folgende Aenderung der Volume mit der Temperatur

um 0^0	= 10,379	um 40^0	= 9,905
10^0	= 10,262	50^0	= 9,794
20^0	= 10,136	60^0	= 9,691
30^0	= 10,022	70^0	= 9,601

und wenn man nach demselben Gesetze weiter rechnet:

um 80^0	= 9,511	um 140^0	= 9,076	um 200^0	= 8,821
90^0	= 9,426	150^0	= 9,021	210^0	= 8,796
100^0	= 9,346	160^0	= 8,971	220^0	= 8,776
110^0	= 9,271	170^0	= 8,926	230^0	= 8,761
120^0	= 9,201	180^0	= 8,886	240^0	= 8,751
130^0	= 9,136	190^0	= 8,851	250^0	= 8,746

Will man hiernach z. B. das specif. Gew. des Holzgeistes ($C_2H_4O_2$) finden, welcher nach Dumas bei 60^0 siedet und dessen Aequivalent nach den gemachten Annahmen = 32 ist, so hat man im Ganzen 4mal das Volum eines Doppelatoms zu nehmen, also 4 . 9,905 = 39,62 und damit in das Atomgewicht 32 zu dividiren. Man erhält alsdann das specif. Gew. des Holzgeistes 40^0 unter seinem Siedepunkte oder bei 20^0 = 0,808, während Dumas dasselbe bei dieser Temperatur = 0,798 beobachtete. Indessen stellen sich auch nach dieser Betrachtungsweise noch viel zu grofse Differenzen zwischen der Rechnung und Beobachtung heraus.

3) Auch bei den starren Körpern hat man einige Regelmäfsigkeiten, bezüglich der Raumverhältnisse, der Verbindungen und ihrer Bestandtheile, aufgefunden, so z. B., dass alle Metalle, mit Ausnahme des Kaliums, Natriums, Bariums, Strontiums, Magnesiums, Calciums und Aluminiums höchst wahrscheinlich in ihre Verbindungen eingehen, ohne ihr Volum zu ändern; ferner, dass wenn man von den specif. Volumen einer Reihe analoger Verbindungen (salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure, kohlensaure Salze) das Volum des einen Bestandtheils (der Oxyde) abzieht, man einen constanten Rest für den diesen Verbindungsreihen gemeinschaftlichen Bestandtheil erhält. Indessen stehen diese Regelmäfsigkeiten noch zu vereinzelt da, und die Berechnung des specif. Gew. der Verbindungen aus dem der Bestandtheile schliefst noch zuviel willkürliche Reductionen ein, als das es jetzt schon an der Zeit seyn könnte, hier näher darauf einzugehen. Z.

Gewicht, specifisches, s. Gewicht. Seite 471.

Gewichte. Um den Druck, welchen verschiedene Körper auf ihre Unterlage ausüben, mit einander vergleichen zu können, bedient man sich der Waage, und nach verschiedenem Uebereinkommen angenommener Einheiten, welche man nebst ihren Unterabtheilungen und Multipeln Gewichte genannt hat.

Die Einheiten der Längenmaafse sind ursprünglich, wie es scheint, zum gröfsten Theil von Dimensionen einzelner Gliedmafsen des menschlichen Körpers entnommen; wegen der Verschiedenheit derselben bei verschiedenen Individuen sind diese Einheiten von keiner bestimmten Gröfse und in fast allen Ländern wurde eine verschiedene Normallänge bestimmt. Daher rührt es denn auch, dass die Gewichtseinheiten, welche man von den Längenmafsen ableitete, indem man einen cubischen Raum mit irgend einem bestimmten gleichartigen Körper ausfüllte, fast in jedem Lande abweichend ausfielen.

Zur Zeit der ersten französischen Revolution ermittelte man, um eine unveränderliche Längeneinheit zu erhalten, mit der gröfsten Sorgfalt durch genaue Gradmessungen die Länge des Erdmeridians und nannte den 40 millionsten Theil desselben, also den 10 millionsten Theil des Erdmeridianquadranten, ein Meter, den man in Zehntel (Decimeter), Hundertel (Centimeter), Tausendstel (Millimeter) unterabtheilte.

Das Gewicht des Wassers bei seiner gröfsten Dichtigkeit, $4\frac{1}{3}^0$ C., welches in einem hohlen Würfel, dessen jede Kante genau $\frac{1}{100}$ Meter, also 1 Centimeter (1^{cm}) lang war, ist als Gewichtseinheit angenommen und Gramm genannt. Man theilt das Gramm wieder in Zehntel, Hundertel, Tausendtel, und bezeichnet diese durch Vorsetzung der lateinischen Zahlwörter

Decigramm = $\frac{1}{10}$ = 0,1 Gramm,
Centigramm = $\frac{1}{100}$ = 0,01 Gramm,
Milligramm = $\frac{1}{1000}$ = 0,001 Gramm.

Die Multipla des Grammes bezeichnet man durch Vorsetzung der griechischen Zahlwörter

Decagramm = 10 Gramm,
Hectogramm = 100 Gramm,
Kilogramm = 1000 Gramm,
Myriagramm = 10000 Gramm.

1000 Cub^{cm} Wasser von $4\frac{1}{3}^0$ Temperatur im luftleeren Raume gewogen (da 1 Cub^{cm} = 1 Gramm wiegt, so sind dies 1000 Gramm, also 1 Kilogramm) geben das Maafs für die Einheitsgröfse des französischen Hohlmaafses, welches Litre genannt wird.

Die leichte Verwandlung von Angaben dem Volumen nach in Gewichtstheile, wenn das specifische Gewicht des Körpers bekannt ist, hat das französische Maafs und Gewicht sehr schnell in allen Ländern bei wissenschaftlichen Untersuchungen üblich werden lassen; in dem gewöhnlichen Leben ist dies bisher nur vereinzelt geschehen, desshalb soll hier eine Vergleichung der jetzt noch gebräuchlichsten Gewichtseinheiten anderer Länder mit dem Grammengewicht folgen. In Belgien, den Niederlanden und der Lombardei ist das französische Gewicht gesetzlich eingeführt. Das halbe Kilogramm = 500 Gramm gilt unter dem Namen »Zollgewichts-Pfund« als Gewichtseinheit in dem Deutschen Zollverein und ferner in allen Fällen in dem Grofsherzogthum Hessen, in Sachsen, in Baden und der Schweiz. Es wird in 32 Lothe (1 Loth = 15,625 Gramm) und 128 Quentchen, das Loth also in 4 Quentchen getheilt. 100 Pfund Zollgewicht werden 1 Zollcentner genannt. In Frankreich heifsen 100 Kilogramme 1 metrischer Centner, der sonach gleich 2 Zollcentnern ist.

Vergleichung verschiedener Gewichte.

Bezeichnung des Gewichtes.	Gröfse in Grammen.	Andere Gewichte.
Baiern, Handelspfund	560,000	100 Pfund = 1 Centner
Bremen, Handelspfund	498,500	116 Pfd. = 1 Cent.
Frankfurt, Pfund Leichtgewicht	467,914	108 Pfd. = 100 Pfd. Schwergewicht = 1 Cent.
Hamburg, Handelspfund	484,170	112 Pf. = 1 Ct.; 14 Pf. = 1 Liespf. 280 Pf. = 20 Liespf. = 1 Schiffspf.
Lübeck, Handelspfund	484,725	280 Pf. = 20 Liespf. = 1 Schiffspf.
Nassau, Pfund	470,686	106 Pfd. = 1 Cent.
Oesterreich, Wiener Handelspfund	560,012	100 Pfd. = 1 Cent.
Preufsen, Handelspfund	467,711	110 Pfd. = 1 Cent.
„ altes Kölner Pfund = 2 Mark	467,626	
Dänemark und Norwegen, Handelspfund = 32 Loth	499,309	100 Pfd. = 1 Cent.
England, Handelsgew., Avoir du Poids	453,595	112 Pfd. = 1 Cent. 2240 Pfd. = 20 Cent. = 1 Ton.
Frankreich, Alt. Pfd. (Poids de Marc)	489,506	
„ Neues Pfd. (Livre usuelle) = 16 Unzen	500,000	200 Pfd. = 1 metr. Cent.
Russland, Handelspfd. = 32 Loth	409,520	40 Pfd. = 1 Pud.
Schweden, Schal- od. Victualienpfd. = 32 Loth	425,340	120 Pfd. = 1 Cent. 400 Pf. = 20 Liespf. = 1 Schiffspf.

In ganz Deutschland wird das Pfund eingetheilt:

1 Pfund = 32 Loth = 128 Quentchen = 7680 Gran,
1 Loth = 4 Quentchen = 240 Gran,
1 Quentchen = 60 Gran.

1 preufsischer Cubikfufs Wasser wiegt 66 preufsische Pfunde bei $16^0,25$ C. Dasselbe Gewicht oder das fast gleich grofse alte Kölnische

gilt im Kurfürstenthum Hessen, in Hannover, Braunschweig, Würtemberg und Frankfurt

Frankreich. Kilogramm.	Sachsen, Baden, Hessen-Darmstadt, Schweiz. Zollpfund.	England. Pfund. avoir du poids.	Preufsen, Hannover, Kurhessen, Braunschweig, Weimar, Würtemberg. Pfund.	Baiern. Pfund.	Oesterreich. Pfund.
1	2,000 000	2,204 597	2,138 072	1,785 714	1,785 675
0,500 000	1	1,102 299	1,069 036	0,892 857	0,892 837
0,453 597	0,907 195	1	0,969 824	0,809 995	0,809 978
0,467 711	0,935 422	1,031 114	1	0,835 198	0,835 180
0,560 000	1,120 000	1,234 574	1,197 321	1	0,999 978
0,560 011	1,120 024	1,234 601	1,197 347	1,000 022	1

Das Apothekergewicht wird überall gleichmäfsig eingetheilt, in:

Pfund		Unze		Drachme		Scrupel		Gran
1	=	12	=	96	=	288	=	5760
		1	=	8	=	24	=	480
				1	=	3	=	60
						1	=	20.

Die absolute Gröfse des Apothekerpfundes ist aber in den verschiedenen Ländern nicht genau dieselbe.

Namen:	Gröfse in Grammen.	1 Gramm beträgt in Granen dieser Gewichte.
Nürnberger Medicinalgewicht . . Ebenso in Hessen-Darmstadt und Frankfurt.	357,854	16,096
Preufsen Medpf. = 3/4 Handlspf. .	350,783	16,422
Baiern Medpf. = 9/14 Handlspf.	360,000	16,000
Baden	357,780	16,099
Hessen-Cassel	357,664	16,104
Würtemberg	357,647	16,105
Oesterreich Medpf. = 3/4 Handlspf.	420,009	13,714
Dänemark	357,669	16,104
England Troypfund	373,244	15,431
Frankreich Medpf. = 3/4 Handlspf. Ebenso in Niederlanden u. Belgien.	375,000	15,360
Schweden	356,437	16,160

Für das Münz-, Gold- und Silber-Gewicht ist in ganz Deutschland aufser in den österreichischen Staaten die kölnische Mark, welche = 1/2 Pfund kölnischen Handelsgewichtes ist, eingeführt. Sie wird eingetheilt in 4864 Afs.

Mark	Loth	Quentchen	Pfennige	Afs	Gramm.
1 =	16 =	64 =	256 =	4864 =	233,862
	1 =	4 =	16 =	304 =	14,616
		1 =	4 =	76 =	3,654
			1 =	19 =	0,913
				1 =	0,048

Als Probirgewicht wird die Mark anders eingetheilt, nämlich die Mark Silber in 16 Loth und 288 Grän, so dass also 1 Loth = 18 Grän hat; die Mark Gold aber in 24 Karat und 288 Grän, so dass ein Karat 12 Grän enthält.

In Oesterreich ist die Mark genau ein Fünftel gröfser als die kölnische und wiegt 280,634 Gramm. Für Goldarbeiten dient in Oesterreich der Dukaten = 3,4905 Gramm als Gewichtseinheit; er wird eingetheilt in 60 Dukatengrane von denen jeder 0,05717 Gramm wiegt. 67 Dukaten gehen auf eine kölnische, 80,4 Dukaten auf eine österreichische Mark.

In Frankreich ist das Handelsgewicht auch zugleich Münzgewicht, in England gilt zwar das Troy- oder Apotheker-Pfund auch als Münzgewicht, wird aber in 24 Karat, der Karat in 4 Grains, der Grain in 4 Quarts getheilt.

Als Juwelengewicht gilt fast allgemein der Karat der in 4 Grain getheilt wird. Eine kölnische Mark enthält 1136 solcher Karate, hiernach ist ein Juwelenkarat = 0,20586 Gramm.

Die gröfseren Gewichtstücke giefst man gewöhnlich aus Gusseisen etwas leichter, als sie seyn sollen und justirt sie durch Eingiefsen von Blei in ein dazu ausgespartes Loch. Kleinere Gewichtsstücke verfertigt man aus Messing. In neuester Zeit pflegt man die feinen Gewichte zu chemischem Gebrauche galvanisch zu vergolden, die kleineren aber aus Platinblech anzufertigen, um jedes Unrichtigwerden durch Oxydation zu verhindern.

Um sich zu überzeugen, ob die Gewichte zum Gebrauch für chemische Arbeiten die hinlängliche Genauigkeit besitzen, wo es viel mehr darauf ankommt, dass die Unterabtheilungen in den richtigen Verhältnissen zu den Einheiten stehen, als dass sie die absolut gesetzlich richtige Schwere halten, verfährt man am besten so, dass man auf einer empfindlichen Waage zuerst das gröfste Gewichtsstück mit den kleineren durch Auflegen auf die entgegengesetzte Waagschale ins Gleichgewicht zu bringen sucht, und alsdann die Gewichte auf den Schalen wechselt, wodurch man erfährt, ob die Waage vollkommen gleicharmig ist. Auf dieselbe Weise vergleicht man absteigend alle gröfseren Gewichte jedes für sich mit den kleineren, kann keinen Fehler übersehen und findet das etwa fehlerhafte Stück leicht heraus.

Gewichtsstücke in der Form von Haken lassen sich sehr vortheilhaft benutzen, wenn die Schenkel der Waage in gleiche Theile eingetheilt sind, indem man sie nach Art der Gewichte bei den Schnellwaagen bald näher bald entfernter von der Axe des Waagebalkens aufhängt. S. Waage. *V.*

Gewürznelkenöl s. Nelkenöl.

Gibbsit. Der Entdecker dieses Minerals, Emmons, benannte dasselbe nach Herrn Gibbs. Torrey analysirte es zuerst und fand es bestehend aus 64,8 Thonerde und 34,7 Wasser, woraus er die Formel

$Al_2O_3 . 3HO$ ableitete. Hermann hat später gezeigt, dass bei dieser Analyse ein bedeutender Gehalt an Phosphorsäure übersehen wurde, und dass das Mineral 37,62 Phosphorsäure, 26,66 Thonerde und 35,72 Wasser enthält, welche Zusammensetzung zur Formel $Al_2O_3 . PO_5 + 8HO$ führt. Mithin ist der Gibbsit eine Verbindung, identisch mit der durch phosphorsaures Natron aus Alaun gefällten phosphorsauren Thonerde[1]) — stalaktitische, röhrenförmige Massen, mit auseinander laufend faseriger Structur. Mehr oder weniger rein weiſs. Schwach durchscheinend und wenig glänzend. Härte zwischen Kalkspath und Flussspath. Specif. Gew. = 2,4. Fundort: Richmond in Massachusets, in einer verlassenen Brauneisenstein-Grube. *Th. S.*

Gicht. Mit diesem Ausdruck bezeichnet der Hüttenmann sowohl den oberen Theil eines Schachtofens (s. Eisen, S. 709), als auch — besonders bei Eisenhohöfen — diejenige Quantität Erz und Kohlen (Beschickung), welche auf einmal aufgegeben wird. *Th. S.*

Gichtgase werden die aus der Gicht eines Schachtofens entweichenden Gase genannt. Ihre Entstehung ist eine Folge des im Schachtraume stattfindenden Verbrennungs- und Reductions-Processes. Je nach der Art des angewandten Brennmaterials ist ihre Zusammensetzung eine verschiedene; stets aber bestehen sie aus einem Gemenge von brennbaren und nicht brennbaren Gasen, durch welche letztere ihre Anwendung als Brennmaterial ermöglicht wird. Diese Anwendung wurde bereits im Jahre 1812 von Aubertot[2]) vorgeschlagen, kam aber nicht zur Ausführung im Groſsen, und der Vorschlag gerieth bald ganz in Vergessenheit. Erst vor ungefähr einem Decennium ward die nämliche Idee von dem Würtembergischen Bergrath Faber du Faur wieder auf die Bahn gebracht, zugleich aber ihre praktische Ausführbarkeit durch zahlreiche und mühevolle Versuche von ihm bewiesen.

Die hauptsächlichsten Gemengtheile der Gichtgase sind: Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Grubengas, ölbildendes Gas und Wasserdampf. Die bei Anwendung von Holzkohlen, Braunkohlen oder Holz gebildeten Gichtgase enthalten kein ölbildendes Gas; in den aus Steinkohlen erzeugten Gichtgasen bildet diese Gasart dagegen einen charakteristischen Gemengtheil.

Bunsen, welcher die ersten Analysen von Gichtgasen ausführte, bediente sich hierbei der eudiometrischen Methode, von welcher derselbe im Verein mit Playfair später bewies, dass sie weit genauere Resultate liefere, als das von Ebelmen angewandte Verfahren, nach welchem die Zusammensetzung, mittelst des bei organischen Analysen gebräuchlichen Verbrennungs-Apparates, dem Gewichte nach bestimmt wird. Bunsen und Playfair[3]) äuſsern sich hierüber folgendermaaſsen.

Die Zusammensetzung der Gichtgase, welche die Basis aller Hohofentheorien bildet, lässt sich mit Genauigkeit nur aus den Verhältnis-

---

[1]) Rammelsberg in Pogg. Ann. Bd. LXIV. S. 407.

[2]) S. Berthier's Abhandlung: Recherches sur la réduction des minéraux de fer, in Ann. des mines, 3ième sér. T. XIII. p. 715. Aubertot beschrieb sein patentirtes Verfahren in Ann. des mines, 1ière sér. T. XXXV. p. 375.

[3]) Report of the 15th. meeting of the British Association for the adv. of sc., 1846. p. 142. — Berg- und hüttenm. Zeitg. Jahrg. VII. S. 6. — Erdmann's und Marchand's Journ. Bd. XLII. S. 145.

sen ableiten, in denen diese Gase zu ihren Verbrennungsproducten und zu der für ihre Oxydation erforderlichen Sauerstoffmenge stehen. Diese Verhältnisse können sowohl dem Gewichte als dem Volumen nach bestimmt werden. Wo es sich um die Analyse eines Gasgemenges handelt, dessen Zusammensetzung aus den Verbrennungsproducten allein, ohne Rücksicht auf die Menge des zur Verbrennung nöthigen Sauerstoffs, berechnet werden kann, wo also ein solches Gemenge nur zwei brennbare Bestandtheile enthält, wird gewiss Niemand über die Wahl der zu befolgenden analytischen Methode in Zweifel seyn. Die Verbrennung solcher Gase durch glühendes Kupferoxyd giebt die Verbrennungsproducte in einer Form, wie sie sich ganz besonders zu einer scharfen und bequemen Gewichtsbestimmung eignet. Wo sich indessen diesen Gemengtheilen ein dritter hinzugesellt, der die zur Verbrennung nöthige Sauerstoffmenge als gegebenes Element für die Berechnung fordert, da wird diese Gewichtsbestimmung eben so ungenau als weitläufig. Man sieht sich dabei genöthigt, den oft nur wenige Centigramme betragenden, durch die Reduction des Kupferoxyds bedingten Gewichtsverlust eines schweren Verbrennungsrohres durch Wägung desselben vor und nach dem Glühen zu bestimmen, und ist dabei allen den Fehlerquellen ausgesetzt, welche der verschiedene hygroskopische Zustand, so wie die durch ein längeres Glühen bedingte Gewichtsveränderung einer so bedeutenden Glasmasse nothwendiger Weise mit sich bringen muss. Eine andere, nicht minder erhebliche Fehlerquelle liegt in der Nothwendigkeit, den ganzen zur Verbrennung der Gase und zur Condensation der dabei gebildeten Verbrennungsproducte dienenden Apparat vor dem Beginn des Versuchs mit Stickstoff anzufüllen. Die geringste Menge Sauerstoff, welche in dem Gase zurückbleibt, oder von dem porösen Kupferoxyd oder dem Condensationsapparate zurückgehalten wird, oder durch Diffusion in das Gas gelangt, bringt natürlich die gröfste Unsicherheit in derartige Bestimmungen. Jeder dadurch erhaltene Fehler muss aber den Werth der erhaltenen Resultate um so mehr gefährden, als sich seine Folgen nicht auf einen Bestandtheil allein erstrecken, sondern nicht minder auch auf den gefundenen Werth aller übrigen zurückwirken. —

Die nähere Beschreibung der von Bunsen und Playfair angewandten und von ihnen wesentlich vervollkommneten eudiometrischen Analyse ist im Artikel Eudiometer nachzusehen.

Ehe die Gichtgase der eudiometrischen Analyse unterworfen werden können, müssen sie natürlich aus dem Ofenschachte abgeleitet und auf eine ihre Aufbewahrung gestattende Weise aufgesammelt werden. Die Ableitung bewirkt man durch eine eiserne Röhre (aneinander geschrobene Flintenläufe), welche man dicht an der Schachtmauer mehr oder weniger tief in die Beschickung einführt, und deren oberes über der Gicht befindliches Ende man mit einem gekrümmten Blei- oder Zinnrohr in Verbindung setzt, dessen Biegsamkeit manche Bequemlichkeiten gewährt. An dieses Metallrohr schliefst sich durch Kautschukverbindung ein mit einem Chlorcalcium-Apparat versehenes System von Glasröhren an, durch welches die Gase endlich in die eigentliche Aufsammlungsvorrichtung gelangen. Diese besteht in mehreren durch Kautschuk mit einander verbundenen Glasröhren, von denen eine jede an beiden Enden dünn ausgezogen ist. Der mittlere, nicht ausgezogene Theil einer solchen Röhre besitzt eine Capacität, dass die darin befind-

liche Gasmenge etwa zu einem eudiometrischen Versuche ausreicht. Nachdem die Gichtgase den ganzen Apparat während längerer Zeit lebhaft durchströmt und die atmosphärische Luft aus demselben entfernt haben, werden die zur Aufsammluug bestimmten Glasröhren mittelst eines Löthrohrs an ihren Enden zugeschmolzen. Man fängt hierbei natürlich mit der äufsersten Glasröhre an, und schmilzt dieselbe zuerst an demjenigen Ende zu, aus welchem die Gase ins Freie strömen. Die auf solche Weise mit einer Glashülle umgebenen Gichtgase bringt man unter Quecksilber und lässt sie durch Abbrechung der einen zugeschmolzenen Röhrenspitze in ein darüber befindliches, zuvor mit Quecksilber gefülltes Eudiometer ausströmen. —

Es sind bis jetzt folgende Arten von Gichtgasen analysirt worden:

1) Holzkohlen-Gichtgase der Eisenhohöfen zu Veckerhagen [1]), zu Clerval [2]), und zu Bärum [3]).
2) Gichtgase, welche aus einem Gemenge von Holzkohlen und lufttrocknem Holze im Hohofen zu Audincourt erzeugt wurden [4]).
3) Kohks-Gichtgase der Eisenhohöfen zu Vienne und Pont l'Evêque [5]).
4) Steinkohlen-Gichtgase des Eisenhohofens zu Alfreton, Derbyshire [6]).
5) Holzkohlen-Gichtgase der Mansfelder Hohöfen zum Kupferschiefer-Schmelzen [7]).
6) Kohks-Gichtgase dieser Hohöfen [8]).
7) Kohks-Holzkohlen-Gichtgase dieser Hohöfen [9]).
8) Kohks-Steinkohlen-Gichtgase dieser Hohöfen [10]).
9) Holz-Gichtgase dieser Hohöfen [11]).
10) Kohks-Gichtgase der Freiberger Hohöfen zum Rohstein-Schmelzen [12]).

Die Untersuchungen der Gichtgase aus den Mansfelder und Freiberger Hohöfen haben gelehrt, dass diese Gase wegen ihrer geringen Brennbarkeit und Hitzwirkung im Allgemeinen weniger zur Benutzung geeignet sind, als die aus den Eisenhohöfen abgeleiteten [13]), aus welchem Grunde ihre nähere Betrachtung hier übergangen werden kann. Von den Gichtgasen der Eisenhohöfen sind die aus einem Gemenge von Holzkohlen und lufttrocknem Holze erzeugten ebenfalls nur von geringer Wichtigkeit, weil die Anwendung eines so gemengten Brennmaterials beim Eisenhohofen-Betriebe Uebelstände mit sich führt, die es

[1]) Bunsen in Pogg. Ann. Bd. XLVI. S. 193 und im Report of the 15th. meet. of the Brit. Assoc. for the adv. of sc. 1846. p. 142.
[2]) Ebelmen in Ann. des mines, 3ième sér. T. XX. p. 359.
[3]) Scheerer und Langberg in Pogg. Ann. Bd. LX. S. 489.
[4]) Ebelmen l. c.
[5]) Derselbe in Ann. des mines, 4ième sér. T. V. p. 3.
[6]) Bunsen und Playfair l. c., so wie in Erdmann und Marchand's Journ., Bd. XLII. S. 145.
[7]) Bunsen in Pogg. Ann. Bd. L. S. 81. Heine im Bergwerksfreund. Bd. V. S. 209 und Bd. VI. S. 513.
[8]) Dieselben l. c.
[9]) Dieselben in Pogg. Ann. l. c. und im Bergwerksfreund, Bd. VI. S. 513.
[10]) Heine im Bergwerksfreund, Bd. VII. S. 545.
[11]) Derselbe l. c.
[12]) Kersten in berg- und hüttenm. Zeitung, Bd. III. S. 137.
[13]) Dies ist wenigstens der Fall bei den aus Kohks — dem sowohl beim Mansfelder als Freiberger Ofenbetriebe gebräuchlichen Brennmateriale — entwickelten Gasen, welche zugleich unter Anwendung heifser Gebläseluft erzeugt wurden.

nicht allgemein empfehlen. Es bleiben also nur die unter 1, 3 und 4 angeführten Gichtgase zur näheren Betrachtung übrig.

Während sich der im Schachte eines Hohofens aufsteigende Gasstrom von der Form (der Vorrichtung, durch welche ein gepresster Luftstrom in den unteren Theil des Ofens dringt) bis zur Gicht bewegt, ist derselbe durch die chemische Einwirkung der Beschickungssäule (aufgeschichtetes Brennmaterial, Erz und Zuschlag) einer steten Veränderung seiner Zusammensetzung unterworfen. Im unteren Theile des Ofens, wo der Luftstrom unmittelbar auf das Brennmaterial trifft, wird letzteres vollkommen verbrannt, wobei sich, wenn dasselbe in Holzkohle und Kohk besteht, hauptsächlich nur Kohlensäure erzeugt, welche sich mit dem Stickstoff der atmosphärischen Luft mengt. Da letztere jedoch stets einen Gehalt von hygroskopischer Feuchtigkeit besitzt, so entsteht zugleich, durch Zersetzung des Wasserdampfes in Berührung mit der glühenden Kohle, eine geringe Quantität Wasserstoff. Dieses Gasgemenge steigt nun aufwärts und erleidet auf seinem Wege zur Gicht verschiedene Veränderungen, von denen wir nur die herausheben wollen, dass 1) die Kohlensäure durch Berührung mit den glühenden Kohlen in Kohlenoxyd umgewandelt wird, 2) das gebildete Kohlenoxyd reducirend auf das Eisenerz einwirkt und sich dadurch theilweise wieder zu Kohlensäure oxydirt, 3) in den höher gelegenen Theilen des Ofenschachtes aus dem Brennmateriale — selbst wenn es in Holzkohle oder Kohk besteht — gröſsere oder geringere Mengen von Wasserstoff und Kohlenwasserstoff durch trockene Destillation entwickelt werden. Letztere rühren davon her, dass die bei der Verkohlung und Verkohkung angewandte Hitze nicht hinreicht, die letzten Antheile von Wasserstoff aus den Holzkohlen und Kohks zu entfernen. Durch die auf solche Weise bewirkte verschiedenartige Zusammensetzung des Gichtgasstromes an verschiedenen Stellen der Schachthöhe wird es bei der Untersuchung von Gichtgasen nothwendig, dieselben in mehreren Höhen über der Form aufzufangen. Bei den folgenden Analysen findet man daher angegeben, aus welchen Theilen des Schachtes die analysirten Gichtgase abgeleitet wurden. Ferner sind noch mehrere andere Umstände auf die Zusammensetzung der Gichtgase von Einfluss, unter denen hier nur 1) die Temperatur der Gebläseluft, 2) der Compressionsgrad derselben und 3) die Schachthöhe erwähnt werden mögen. Auch dieser Umstände muss daher bei der Zusammensetzung der Gichtgase gedacht werden.

B u n s e n's Untersuchungen der Holzkohlen-Gichtgase des Eisenhohofens zu Veckerhagen (im Hessischen) ergaben folgende Resultate:

Die Gase wurden entnommen in einer Höhe über der Form von:	Zusammensetzung der Gichtgase in 100 Volum-Theilen.						
	5¾′	8¾′	11¾′	13¼′	14¾′	16¼′	17¾′
Stickstoff . . .	64,58	61,45	63,89	62,47	66,29	62,25	62,34
Kohlensäure . .	5,97	7,57	3,60	3,44	3,32	11,14	8,77
Kohlenoxyd . .	26,51	26,99	29,27	30,08	25,77	22,24	24,20
Kohlenwasserstoff	1,88	3,84	1,07	2,24	4,04	3,10	3,36
Wasserstoff . .	1,06	0,15	2,17	1,77	0,58	1,27	1,33
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Der Hohofen von Veckerhagen besitzt, von der Form zur Gicht,

eine Höhe von 20¾′. Die Temperatur der Gebläseluft betrug während der Aufsammlung der Gase 150° — 300° C. und die Pression derselben war 16—17″ Wasserdruck.

Die Holzkohlen-Gichtgase des Eisenhohofens zu Clerval haben, nach Ebelmen's Untersuchungen, folgende Zusammensetzung nach dem Volum.

Höhe über der Form:	8′	9½′	13⅓′	17½′	22½′	25½′
Stickstoff	63,07	60,54	59,14	58,15	57,80	57,79
Kohlensäure . . .	0,00	2,23	8,86	13,76	13,96	12,88
Kohlenoxyd . . .	35,01	33,64	28,18	22,65	22,24	23,51
Wasserstoff[1]) . .	1,92	3,59	3,82	5,44	6,00	5,82
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Höhe des Hohofens von Clerval, von der Form zur Gicht, beträgt 25½′. Die Wind-Temperatur während der Aufsammlung der Gase war 175° — 190° C. und die mittlere Pression = 7,57‴ Quecksilberdruck.

Scheerer's und Langberg's Untersuchungen der Holzkohlen-Gichtgase des Norwegischen Hohofens zu Bärum haben ergeben.

Höhe über der Form:	10′	13′	15½′	18′	20½′	23′
Stickstoff	64,97	66,12	64,28	63,20	62,65	64,43
Kohlensäure . . .	5,69	8,50	4,27	12,45	18,21	22,20
Kohlenoxyd . . .	26,38	20,28	29,17	18,57	15,33	8,04
Kohlenwasserstoff .	0,00	1,18	1,23	1,27	1,28	3,87
Wasserstoff . . .	2,96	3,92	1,05	4,51	2,53	1,46
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Der Hohofen von Bärum ist, von Form bis Gicht, 28′ hoch. Während der Aufsammlung der Gase betrug die Wind-Temperatur 200° — 230° C. und die Pression 14‴ Quecksilberdruck.

Ebelmen's Analysen der Kohks-Gichtgase aus den Hohöfen von Vienne und Pont l'Evêque haben zu folgenden Resultaten geführt.

Gase aus dem Hohofen von Vienne:

Höhe über der Form:	2′	17¼′	28′	31¼′
Stickstoff	61,07	64,66	63,59	60,70
Kohlensäure . . .	0,68	0,57	2,77	11,58
Kohlenoxyd . . .	36,84	33,39	31,83	25,24
Wasserstoff . . .	1,41	1,38	1,81	2,48
	100,000	100,00	100,00	100,00

Gase aus dem Hohofen von Pont l'Evêque:

Höhe über der Form:	⅔′	1′	2′	10¾′	22½′	33½′
Stickstoff . . .	75,10	71,20	62,70	64,47	62,72	62,47
Kohlensäure . . .	8,11	5,87	0,16	0,17	0,68	7,15
Kohlenoxyd . . .	16,53	22,25	36,15	34,01	35,12	28,37
Wasserstoff . . .	0,26	0,68	0,99	1,35	1,48	2,01
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

---

[1]) Der Grund davon, dass Ebelmen's Analysen keinen Gehalt an Kohlenwasser-

Höhe des Hohofens von Vienne von der Form bis zur Gicht = $31^1/_4{}'$; Temperatur der Gebläseluft = 220—250° C., Pression derselben = 0,04 M. Quecksilberdruck. — Höhe des Hohofens von Pont l'Evêque von der Form bis zur Gicht = $33^1/_2{}'$; Temperatur der Gebläseluft = 130° C.; Pression derselben = 0,026—0,030 M. Quecksilberdruck.

Die Steinkohlen-Gichtgase des Hohofens zu Alfreton wurden von Bunsen und Playfair aus 9 verschiedenen Höhen über der Form abgeleitet und alle diese Gase von ihnen analysirt. Die Resultate waren:

Höhe über der Form:	$2^3/_4{}'$	$12^3/_4{}'$	$13^3/_4{}'$	$16^3/_4{}'$	$19^3/_4{}'$
Stickstoff	58,05	56,75	58,28	60,46	55,49
Kohlensäure . .	—	10,08	8,19	10,83	12,43
Kohlenoxyd . .	37,43	25,19	26,97	19,48	18,77
Kohlenwasserstoff	—	2,33	1,64	4,40	4,31
Wasserstoff . .	3,18	5,65	4,92	4,83	7,62
Oelbildendes Gas .	—	—	—	—	1,38
Cyan	1,34	Spur	Spur	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Höhe über der Form:	$22^3/_4{}'$	$25^3/_4{}'$	$28^3/_4{}'$	$31^3/_4{}'$
Stickstoff	50,95	52,57	54,77	55,35
Kohlensäure . . .	9,10	9,41	9,42	7,77
Kohlenoxyd	19,32	23,16	20,24	25,97
Kohlenwasserstoff . .	6,64	4,58	8,23	3,75
Wasserstoff	12,42	9,33	6,49	6,73
Oelbildendes Gas . .	1,57	0,95	0,85	0,43
Cyan	—	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00

Der Hohofen zu Alfreton ist, von der Form bis zur Gicht, $36^3/_4{}'$ hoch. Die Gebläseluft war bis zu 330° C. erwärmt und hatte 6,75″ Quecksilberdruck.

Die Analyse der Gichtgase aus dem Hohofen von Alfreton hat zugleich das sehr interessante Resultat herausgestellt, dass die Gase der untersten Schachtregion einen bedeutenden Cyangehalt besitzen. Bei der Verfolgung dieser Thatsache ergab es sich, dass das unmittelbar — mittelst eines durch das Ofengemäuer gebohrten Kanals — aus jener Schachtregion abgeleitete Gas, außer freiem Cyan auch noch eine beträchtliche Quantität Cyankalium bei sich führte. Bunsen und Playfair haben nun durch Versuche dargethan, dass letztere Verbindung erzeugt wird, wenn man über ein bis zur Bildung von Kalium erhitztes Gemenge aus Kohle und Kali einen Strom von Stickstoff leitet. Kalium, Kohle und Stickstoff verbinden sich alsdann direct mit einander zu Cyankalium. In der nicht weit über der Form befindlichen Schachtregion eines Hohofens sind aber die Bedingungen zu einer solchen Cyankaliumbildung gegeben. Die aus der Düse strömende Gebläseluft verbrennt die Kohle zu Kohlensäure, welche sich bereits in geringer Höhe über der Form durch Berührung mit der noch nicht verbrannten glühenden Kohle in Kohlenoxyd umwandelt. Es giebt folglich hier, wie auch die

stoff (Grubengas) ergeben haben, liegt nach Bunsen und Playfair in der Unvollkommenheit der von Ebelmen angewendeten analytischen Methode.

Analyse der Gichtgase gezeigt hat, eine Region, wo die Gichtgase hauptsächlich nur aus Stickstoff und Kohlenoxyd bestehen. Ist also die Beschickung kalihaltig, so wird sich unter solchen Umständen Cyankalium bilden müssen. Bei der Beschickung des Hohofens zu Alfreton rührte der Kaligehalt von dem Eisenerze, einem thonigen Sphärosiderite, her, in welchem Bunsen und Playfair 0,743 Proc. Kali nachwiesen. Auch die angewandten Steinkohlen waren nicht ganz kalifrei; sie enthielten 0,07 Proc. Kali. Bunsen und Playfair berechnen, dass in dem Hohofen zu Alfreton, bei einem täglichen Steinkohlenverbrauche von 31,200 Pfund, täglich wenigstens 225 Pfund Cyankalium erzeugt werden. Hierbei ist das von ihnen in den Gichtgasen der untersten Region gefundene freie Cyan (1,34 Proc.) nicht in Rechnung gebracht[1]). — Das Abnehmen und zuletzt eintretende gänzliche Verschwinden des Cyans aus den Gichtgasen der oberen Schachtregionen erklärt sich aus der reducirenden Eigenschaft desselben, vermittelst welcher seine Zersetzung durch die Eisenerze bewirkt wird.

Da das verschiedene Verhältniss der brennbaren Bestandtheile zu den nicht brennbaren einen verschiedenen Wärme-Effect der Gichtgase bedingt, so ist es nicht gleichgültig, an welchem Punkte der Schachthöhe man dieselben zur Benutzung als Brennmaterial ableitet. Dieser Punkt würde durch das Maximum des Wärme-Effectes der Gase gegeben seyn, wenn hierbei nicht zugleich auf andere Umstände Rücksicht genommen werden müsste. Aus der näheren Betrachtung des Eisenhohofen-Processes (s. Eisen, S. 699-700) ergiebt sich nämlich, dass das Gelingen desselben vorzugsweise auf den chemischen Wirkungen beruht, welche die im Schachte aufsteigenden Gichtgase auf die Beschickung ausüben. Besonders in dem unteren Theile des Schachtraumes spielen die Gichtgase in dieser Hinsicht eine sehr wichtige Rolle. Will man also dieselben theilweise ableiten, so darf dies nur aus höher liegenden Stellen des Schachtraumes geschehen, wo ihre Gegenwart von geringerer Wichtigkeit ist. Der Erfahrung und Theorie zu Folge ist dies etwa in dem oberen Drittel des Schachtes der Fall. Höher hinauf als ungefähr zwei Drittel der Schachthöhe über der Form leitet man die Gichtgase deswegen nicht gern ab, weil sie sich hier mit dem Wasserdampfe mengen, welcher sich aus der noch nicht vollkommen durchwärmten Beschickung entwickelt. Nach Ebelmen's Untersuchungen beläuft sich die Menge dieses Wasserdampfes beim Hohofen von Clerval, 5 Fufs unter der Gicht, ungefähr auf 10—12 Volum-Proc. Unter Berücksichtigung dieser Umstände würden daher die Gichtgase aus den hier in Rede stehenden Hohöfen von Veckerhagen, Clerval, Bärum, Vienne, Pont l'Evêque und Alfreton in respective etwa 14′, 17′, 19′, 21′, 22′ und 24½′ Höhe über der Form abzuleiten seyn. Durchaus scharf braucht man sich natürlich an diese Vorschrift nicht zu binden; am wenigsten thut man dies in dem Falle, wenn die Analyse der Gichtgase gezeigt hat, dass dieselben an einer nicht weit von zwei Drittel der Schachthöhe entfernten Stelle einen beträchtlich gröfseren Wärme-Effect besitzen.

Von grofser Wichtigkeit ist in manchen Fällen die Ermittelung des

[1]) Aus 21933 Cub.-Zoll Gichtgas erhielten Bunsen und Playfair 0,8944 Grm. Cyankalium, welche sich durch Abkühlung des Gases daraus absetzten. In diesen 21933 Cub.-Zoll Gas sind 77,28 Grm. Kohlenstoff enthalten, einer Quantität von 115 Grm. Steinkohle entsprecheud. Auf 100 Gewichtstheile Steinkohle kommen also 0,778 Gewthle. Cyankalium.

pyrometrischen Wärme-Effectes (s. Wärme-Effect) der zur Anwendung als Brennmaterial bestimmten Gichtgase. Sollen dieselben nämlich zu metallurgischen Processen verwandt werden, die einen hohen Hitzgrad erfordern, so fragt es sich: ob dieser Hitzgrad sich durch die Verbrennung der betreffenden Gase auch wirklich erreichen lässt? Ein wirklicher Versuch ist zwar die beste, aber auch die kostspieligste Beantwortung dieser Frage. Einen ungefähren Anhalt gewinnt man dagegen schon durch die Berechnung des pyrometrischen Wärme-Effectes aus der durch die Analyse ermittelten Zusammensetzung der Gichtgase. Als Beispiel einer solchen Berechnung mögen die Gichtgase des Hohofens von Bärum dienen. Wir haben gesehen, dass dieselben in einer Höhe von etwa 19′ über der Form abzuleiten wären. Die Gichtgase aus diesem Theile des Schachtes bestehen in 100 Volumtheilen ungefähr aus:

Stickstoff . . .	63,20
Kohlensäure . .	12,45
Kohlenoxyd . .	18,57
Kohlenwasserstoff	1,27
Wasserstoff . .	4,51
	100,00

welches folgender Zusammensetzung nach dem Gewichte entspricht:

Stickstoff . . .	61,9
Kohlensäure . .	18,9
Kohlenoxyd . .	18,2
Kohlenwasserstoff	0,7
Wasserstoff . .	0,3
	100,0

Der pyrometrische Wärme-Effect eines aus n Gwthl. Stickstoff, K Gwthl. Kohlensäure, k Gwthl. Kohlenoxyd, g Gwthl. Kohlenwasserstoff (Grubengas) und h Gwthl. Wasserstoff bestehenden Gasgemenges wird durch folgende Formel (s. Wärme-Effect) ausgedrückt:

$$P = \frac{3000\,(0{,}82.k + 4{,}4.g + 12.h) - 550\,(2{,}25.g + 9.h)}{\Sigma\,(K)\,s + \Sigma\,(w)\,s' + \Sigma\,(n)\,s''}$$

$$\Sigma\,(K) = K + 1{,}57.k + 2{,}75.g$$

$$\Sigma\,(w) = 2{,}25.g + 9.h$$

$$\Sigma\,(n) = n + 3{,}33\,(0{,}57.k + 4.g + 8.h)$$

Ferner ist die specifische Wärme der Kohlensäure $s = 0{,}221$, die specif. Wärme des Wasserdampfes $s' = 0{,}847$ und die specif. Wärme des Stickstoffs $s'' = 0{,}275$ zu setzen. Werden diese Werthe, so wie $n = 61{,}9$, $K = 18{,}9$, $k = 18{,}2$, $g = 0{,}7$ und $h = 0{,}3$ in die Formel eingeführt, so erhält man durch Berechnung

$$P = 1375^0\ \mathrm{C}.$$

Ungefähr diese Temperatur würde durch Verbrennung jener Gichtgase erzeugt werden, wenn dieselben vor der Verbrennung nicht viel über 0^0 warm wären. Bei einem solchen Hitzgrade würde sich jedoch der Process des Eisenfrischens — zu welchem man die Gichtgase am häufigsten verwandt hat — nicht ausführen lassen. Bei den Gichtgasen anderer Hohöfen, ganz besonders der mit Steinkohlen betriebenen, stellt sich dies Verhältniss allerdings bedeutend günstiger. Im Allgemeinen kann man aber annehmen, dass die erkalteten und mit kalter Gebläseluft

verbrannten Gichtgase gewöhnlich keine zum Eisenfrischen hinreichende Temperatur erzeugen. Um letztere zu erreichen, ist es in der Regel nothwendig 1) die heifsen Gichtgase auf dem möglichst kürzesten Wege und mit möglichster Verhinderung eines Wärmeverlustes aus dem Ofenschachte nach dem Orte der Verbrennung zu leiten, und 2) dieselben hier mit einer 200⁰—300⁰ C. erhitzten Gebläseluft zu verbrennen. Auf solche Weise würde sich z. B. der pyrometrische Effect der Gase aus dem Hohofen von Bärum leicht bis auf 1700⁰ C. steigern lassen.

In neuerer Zeit ist die Anwendung der Gichtgase als Brennmaterial beim Eisenfrischen im Flammofen (Puddeln) mehr und mehr durch die Anwendung von Generator-Gasen verdrängt worden. So nennt man die in einer schachtofenförmigen Vorrichtung — einem Generator — durch unvollkommene Verbrennung eines Brennmaterials erzeugten brennbaren Gase von ganz ähnlicher Zusammensetzung wie die Gichtgase. Da man den Generator ganz in der Nähe des Flammofens anlegen kann, so können die darin erzeugten Gase fast eben so heifs zur Verbrennung gelangen, als sie aus dem Generator entweichen. Ferner hat man den Vortheil, zu ihrer Erzeugung ein minder gutes Brennmaterial verwenden zu können, welches aufserdem zur Eisengewinnung nicht brauchbar seyn würde. Der Hauptgrund aber, aus welchem man die Ableitung der Gichtgase zu verlassen oder doch sehr zu ermäfsigen angefangen hat, besteht darin, dass dieselbe auch selbst dann nicht ganz ohne schädlichen Einfluss auf den Hohofen-Process zu seyn scheint, wenn die Gase — in beträchtlicher Menge natürlich — möglichst nahe der Gicht entnommen werden. *Th. S.*

Gichtknoten sind krankhafte Ablagerungen, die sich bei Personen, welche mit gichtischer Dyskrasie behaftet sind, in der Nähe der Gelenke, in den Gelenkkapseln, Sehnen u. s. w. absetzen. Sie stellen lockere schwammige Massen dar von erdigem Bruch und bald weifser, bald gelblicher oder röthlicher Farbe. Ihre Zusammensetzung ist nicht immer dieselbe. In den meisten Fällen macht, wie schon Wollaston nachwies, harnsaures Natron den Hauptbestandtheil aus; aufserdem enthalten sie gewöhnlich auch geringe Mengen von harnsaurem Kali, harnsaurem Kalk und die gewöhnlichen in thierischen Substanzen vorkommenden Salze.

Laugier fand bei der Analyse eines Gichtknotens 8,3 Wasser, 16,7 thierische Materie, 16,7 Harnsäure, 16,7 Natron, 8,3 Kalk, 16,7 Kochsalz.

Wurzer: 20,0 Harnsäure, 20,0 Natron, 10,0 Kalkerde, 18,0 Chlornatrium, 2,2 Chlorkalium, 19,5 thierische Materie und 10,3 Wasser.

Auffallend ist bei diesen Analysen, wie schon Berzelius bemerkt, das Verhältniss der Basen zur Säure, indem auf die Menge der Säure viermal so viel Basen als in neutralen Verbindungen kommen, ohne dass man einsieht, womit dieser grofse Ueberschuss von Basen hätte verbunden seyn können. Nicht immer enthalten die Gichtconcretionen harnsaure Verbindungen. Schon Fourcroy und Guyton de Morveau beobachteten Gichtknoten, die aus phosphorsaurem Kalk bestanden; Frerichs fand in einem Falle phosphorsauren Kalk nebst geringen Mengen kohlensauren Kalks und unbestimmter organischer Materie. *F.*

Gieseckit. Die Identität dieses — nach seinem Entdecker, dem Dubliner Prof. v. Giesecke, benannten — Minerals mit Eläolith (Nephelin) wird durch die äufseren Eigenschaften desselben sehr wahrscheinlich gemacht [1]), kann aber durch die bis jetzt damit angestellten chemischen Untersuchungen, von Stromeyer [2]) und Pfaff [3]) nicht als vollkommen bestätigt betrachtet werden. Die Analyse von Stromeyer zeigt zwar deutlich eine grofse Aehnlichkeit der Zusammensetzung dieser beiden Mineralien, berechtigt aber, da sie 3,29 Proc. Verlust ergab, in dieser Beziehung zu keinem entscheidenden Schlusse. Auch Pfaff's Analyse führte nur zu einem approximativen Resultate. — Der Gieseckit findet sich in grünlich gefärbten, regulären sechsseitigen Säulen in einem Euritporphyr eingewachsen, welcher bei Julianenhaab auf Grönland vorkommt. *Th. S.*

Giefspuckel (Giefsbuckel). Eine gewöhnliche konische Form von Messing oder Eisen, in welche der Probirer geschmolzene Metallmassen eingiefst, um sie schnell zum Erstarren zu bringen und ihnen eine zu den weiter damit vorzunehmenden Manipulationen bequeme Gestalt zu ertheilen. *Th. S.*

Gift. Gegengift. Das thierische Leben bietet eine Anzahl von Erscheinungen dar, welche in den Metamorphosen der Stoffe und Verbindungen bestehen, die den Organismus zusammensetzen. Diese Verwandlungen gehen ununterbrochen vor sich, und endigen erst mit dem Tode des ganzen Individuums oder eines einzelnen, im lebenden Körper abgestorbenen Theiles. Sie sind der Art, dass die organisirten Bestandtheile, d. h. die mit einer bestimmten Form ausgerüsteten, welche nur unter dem Einfluss der Lebensthätigkeit sich bilden, in Verbindungen zerfallen, deren Form durch die Kraft der sie constituirenden Elemente allein bedingt wird. In dieser Form sind sie dem Organismus fremd und müssen denselben verlassen; sie werden ausgestofsen, und bilden die Excrete, ohne deren Abscheidung, wenn auch oft nur sehr sparsamen, keine Lebensthätigkeit bestehen kann.

Die Excrete bilden sich aus den Verbindungen des Organismus selbst, und sie würden, wenn das Leben so lange andauern könnte, ihn zum gröfsten Theil consumiren. Kaltblütige Thiere können diesen Verlust erstaunlich lange ertragen. Sie büfsen, scheinbar ungefährdet, mehr als die Hälfte ihres Gewichtes ein; warmblütige Thiere können um einen kleineren Bruchtheil ihre Körpermasse verlieren, ohne zu Grunde zu gehen [4]).

Das lebende Thier findet, namentlich bei geringer Thätigkeit seiner Functionen, oft lange Zeit hindurch in den im Körper abgelagerten Stoffen, dem Fett und dem dasselbe einschliefsende Zellgewebe, hinreichenden Ersatz für den Verlust, welcher durch die Respiration und Secretion entsteht, so bei dem Winterschläfer und den in den heifsen Monaten in Lethargie verfallenden Amphibien [5]); bei kräftigerer Reaction muss, wenn keine Krankheitserscheinungen, d. h. keine

---

[1]) Tamnau in Pogg. Ann. Bd. XLIII. S. 149.
[2]) Gilbert's Ann. Bd. LXIII. S. 372. [3]) Schweigg. Journ. Bd. XLV. S. 103.
[4]) Vergl. Chossàt Recherches expérimentales sur l'inanition. Par 1843.
[5]) S. Humboldt's Ansichten der Natur.

Erscheinungen des gestörten Gleichgewichts in allen Functionen eintreten sollen, dieser Ersatz in kleinen Zeitintervallen in gleicher Menge und gleicher qualitativer Mischung wie der Verlust eintritt, von aufsen her durch Aufnahme fremder Stoffe herbeigeführt werden. Diese, sich hiezu eignenden Verbindungen, sich eignend durch Form und Mischung, nennen wir Nahrungsmittel.

Die Functionen der chemisch wirkenden Apparate erleiden oft durch verschiedenartige Einflüsse Störungen; die secernirenden Organe sind dann nicht mehr im Stande, die Stoffe abzusondern, welche sie im normalen Zustande aus den circulirenden Flüssigkeiten ausscheiden, die resorbirenden Organe können nicht mehr die Stoffe aufnehmen, welche ihnen zur Vertheilung in den ganzen Körper dargeboten werden; die Centralorgane des Nervensystems, oder einzelne davon ausgehende Zweige, verlieren ihren Einfluss auf die Apparate, welche zum Theil auf mechanische Weise, wie das Muskelsystem, zum Theil auf chemische Weise ihre Wirksamkeit äufseren. Indem jene selbst gelähmt werden, bewirken sie auch in diesen Lähmung.

Allen diesen Störungen entgegenzuwirken, die verschiedenen Processe in ihrer normalen Thätigkeit wieder herzustellen, die Mischung der thierischen Flüssigkeiten wieder auf den ursprünglichen Zustand zurückzuführen, die gesunkene Kraft des Nervensystems wieder zu heben, und dadurch seinen Einfluss auf den ganzen Organismus wieder zu erwecken, ist die Aufgabe der Heilkunde. Sie bedarf dazu der Einwirkung verschiedener Stoffe, deren Einflüsse auf die einzelnen, verschiedenartigen Organe und Systeme nach ihrer beiderseitigen Natur sehr verschieden sind. Diese Stoffe sind die Arzneimittel, Heilmittel.

Wenden wir diese Arzneimittel an, ohne dass jene Störungen zu bekämpfen sind, so wird der Einfluss derselben erst Störungen hervorbringen, und es wird durch Stoffe, welche unter Umständen geeignet sind, die Gesundheit herbeizuführen, unter anderen Umständen der Tod veranlasst werden können. Alle die Stoffe (mögen sie als Heilmittel angewendet werden können oder nicht), welche durch ihren Einfluss auf den Organismus Störungen in seinen normalen Functionen hervorbringen, oder die einmal eingetretenen Abweichungen nur noch vermehren, nennen wir Gifte.

Oft sind die Wirkungen der Gifte nicht tief eingreifend, sie gehen schnell und ohne bleibenden Nachtheil für den Organismus vorüber; dieser ist oft kräftig genug, um zum Theil den schädlichen Stoff zu entfernen, oder durch seine Thätigkeit die eingetretene Störung zu überwinden. Das Gift ist dann ein nur schwaches. Die schwache Wirkung wird aber gesteigert durch eine gröfsere Dosis und durch den wiederholten Gebrauch, die lang fortgesetzte Einwirkung der schädlichen Substanz.

Oft bringt die Wirkung des Giftes eine Krankheit hervor, wie sie durch andere, uns unbekannte Ursachen im Organismus entstehen; die Behandlung derselben unterscheidet sich dann nicht von der Behandlung jener Krankheit; oft bringt sie endlich Zufälle hervor, denen wir auf schnelle Weise entgegenwirken, so dass wir den Körper vor dem Eingriff entweder gänzlich bewahren oder ihn schleunig wieder herstellen.

Hiezu müssen wir Stoffe anwenden, welche das Gift unschädlich machen, entweder dadurch, dass sie dasselbe so schnell wie möglich aus dem Körper entfernen, z. B. durch Erbrechen, oder dass sie

sich mit dem Gifte chemisch verbinden und somit die Natur des Stoffes so ändern, dass er seiner früheren, schädlichen Wirkungsweise beraubt wird, oder dadurch, dass wir die wirkende Substanz einhüllen in unwirksame, neutrale Verbindungen, welche die unmittelbare Berührung des Giftes mit den Wandungen, z. B. des Verdauungsapparates verhindern, oder endlich dadurch, dass wir, ohne auf das Gift selbst zu wirken, im Organismus durch sie Wirkungen entgegengesetzter Art hervorrufen, welche schnell genug entstehen, um die zuerst eingetretene zu paralysiren und zu neutralisiren. Die Stoffe, welche wir hierzu benutzen, sind die Gegengifte.

Es ist klar, dass ein Stoff, welcher unter Umständen als Arzneimittel dient, unter anderen Verhältnissen, in gleicher Menge gereicht, als Gift wirken kann; ebenso dass ein Gegengift, ohne eine Einwirkung eines vorher gereichten Giftes bekämpfen zu müssen, oft selbst zu Gift wird, während in vielen Fällen das Gegengift an und für sich ohne erhebliche Wirkung auf den Organismus ist. Das Letztere ist natürlich vorzugsweise dann der Fall, wenn das Gift durch das Gegengift chemisch neutralisirt wird, wie z. B. bei der Anwendung des Eisenoxydhydrats gegen arsenige Säure.

Die Wirkung der Gifte, wie die der Arzneimittel, ist eine chemische; es gehörte eine rohe, und durch Unwissenheit verleitete Phantasie dazu, um sich dieselbe vorzustellen als die Thätigkeit von unzähligen kleinen schneidenden Apparaten und Instrumenten, welche abzubilden, wie mikroskopische Dolche und Messerchen, man nicht angestanden hat (Ledermüller), dieselbe Phantasie, welche sich die Wirkung der Säuren auf die Alkalien durch Pfeile, mit Widerhaken ausgerüstet, versinnlichte, die sich in einander verfilzten und schwer zu trennende Verbindungen lieferten.

Wir haben zwar Beispiele unter den chemischen Zerlegungen, welche uns zeigen, wie durch mechanische Ursachen chemische Verbindungen aufgehoben werden. Das Zerbrechen eines Krystalles von knallsaurem Silberoxyd bringt sofort eine Zerlegung des Salzes in seine Elemente hervor; die leichteste Erschütterung des völlig trockenen Jodstickstoffs (Jodimid) zerlegt denselben sofort in seine Elemente, welche hierbei zum Theil wieder neue Verbindungen eingehen.

Im thierischen Organismus existiren nicht derartige bewegliche Verbindungen, deren Zerlegung durch eine Erschütterung, durch einen Stoſs herbeigeführt würde. Wenn wir sehen, dass ein heftiger Schlag auf den Schädel, ein Druck auf das Rückenmark Tod oder Lähmung verursacht, so haben wir diese schweren Zufälle nicht von einer chemischen Zerlegung der Nervenmasse abzuleiten, ebenso wenig wie die starken Erschütterungen und den dadurch endlich herbeigeführten Tod, welche in Folge elektrischer Entladungen eintreten. Diese Quetschungen, und wahrscheinlich auch die elektrischen Schläge, zerstören die Structur der Nervenmasse; ein Organ, welches seine Structur nicht mehr besitzt, kann auch seine Functionen nicht mehr ausüben; es ist nicht mehr dasselbe. Bei den gequetschten, gestoſsenen, gedrückten Nervenbündeln ist die Wirkung so roh, dass man leicht die Structurveränderung nachweisen kann; bei den elektrisch erschütterten, bis zum Erlöschen des Lebens afficirten Nerven ist die Reaction feinerer Art, wir finden keine durch das Mikroskop wahrnehmbare Zerstörung der Form und des Zusammenhanges. Dennoch ist dieselbe kaum zweifelhaft.

Es giebt andere mechanische Eingriffe, welche sich nicht allein auf das Nervensystem beziehen, sondern sich auch auf Blutgefäſse, Membranen u. s. w. ausdehnen und dann auf das Innere des Organismus scheinbar als Gift wirken. Aber die Wirkung des zerstoſsenen Glases, welches manche gerichtlichen Aerzte zu den Giften zählen, unterscheidet sich wenig von der eines Dolches oder einer tödtenden Bleikugel. Ihre Wirkung ist keine chemisch-zerlegende, sie ist eine mechanisch-zerreiſsende.

Manche unter den giftigen Stoffen bringen unter Umständen ganz ähnliche Erscheinungen hervor. Sie können, indem sie auflösend auf die Wandungen der Blutgefäſse einwirken, eine Zerstörung derselben und dadurch eine tödtliche Blutung herbeiführen. Diese locale Wirkung ist nicht eigentlich eine Vergiftung zu nennen; der Organismus wird nicht im Ganzen durch den fremden Stoff afficirt, sondern nur durch die Folgen jener localen, und nur zufällig schädlich wirkenden Reaction erschüttert. Wäre die auflösende Substanz, z. B. ätzendes Kali, anstatt mit dem Blutgefäſse, mit einem Knochen in Berührung gekommen, so würde es gleichfalls heftig eingewirkt haben, aber der Ausgang würde ein minder schwerer gewesen seyn.

Die chemischen Reactionen hängen sehr häufig ab von den äuſseren Umständen, unter denen sie eintreten sollen. Viele kommen nur zu Stande bei einer höheren, andere nur bei einer niederen Temperatur; wieder andere scheinen, soweit wir im Stande sind die Temperaturgrade zu verändern, dadurch gar keine Modification zu erleiden. Während bei — 90° C. das metallische Kalium auf dem tropfbar-flüssigen Chlor schwimmt, ohne im geringsten auf dasselbe einzuwirken, entzündet sich Phosphor unter denselben Umständen noch mit der gröſsten Heftigkeit. Einige Stoffe, die eine starke Reaction auf einander ausüben, zeigen dieselbe nur, wenn Wasser, und zwar in hinreichender Menge zugegen ist. Wasserfreie Schwefelsäure kann mit kohlensaurem Kalk zusammengerieben werden, ohne ihn zu zersetzen; selbst concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure wirken auf die kohlensauren Metalloxyde nicht ein. Vermischt man die Schwefelsäure mit absolutem Alkohol, so ist dadurch die Wirkung nicht begünstigt; erst wenn man Wasser hinzubringt, wird sie mit Heftigkeit eintreten.

Obwohl also die chemische Wirkung nicht unter allen Umständen eintritt, wenn die wirksamen Stoffe in Berührung kommen, so sind doch die Einwirkungen derselben Gifte auf den thierischen Organismus ziemlich gleich, indem hier meist dieselben Bedingungen und Verhältnisse obwalten werden. Gleiche Temperaturgrade, ähnliche Feuchtigkeitszustände, ähnlich zusammengesetzte Verbindungen, gleichartig vor sich gehende chemische Processe werden meist bei Aufnahme gleicher Stoffe auch gleiche Effecte herbeiführen. Dennoch giebt es hier einzelne Ausnahmen, die nur schwierig, oft gar nicht zu erklären sind. Manche Thiere zeigen z. B. gegen einzelne Stoffe eine so auſserordentliche Reizbarkeit, dass sie durch die kleinsten Gaben derselben den heftigsten Affectionen ausgesetzt sind; andere Thiere können starke Gifte genieſsen, ohne durch dieselben im Mindesten belästigt zu werden. Eine einzige bittere Mandel tödtet ein Eichhörnchen in ganz kurzer Zeit; ein Schwein wird gleichfalls durch den Genuss derselben leicht umgebracht; eine Ziege frisst dagegen ohne die geringsten nachtheiligen Folgen den gefleckten Schierling, dessen Genuss dem Menschen schon in geringen

Gaben so verderblich ist. Speisen, welche die meisten Personen ohne die geringsten Beschwerden, selbst gern, ihres Wohlgeschmacks wegen, geniefsen, wie Erdbeeren, Krebse, bringen bei anderen Nesselfriesel und Magenkrampf hervor.

Solche Verschiedenartigkeiten zeigen sich besonders bei der Klasse der sogenannten Narcotica, deren Wirkung evident besonders auf das Nervensystem gerichtet ist. Diese Gifte sind es auch, an deren Genuss sich der Organismus in einem überraschenden Maafse gewöhnen kann. Das Opium, welches in den kleinsten Gaben den Menschen im kindlichen Alter tödtet, kann von einem Opiumesser in so grofser Menge auf einmal genossen werden, dass der zwanzigste Theil davon hinreichen würde, einen anderen Menschen umzubringen; dagegen Schaafe dieses Gift in grofser Menge vertragen.

Es ist hieraus ersichtlich, dass die chemische Reaction nicht die einzige Erscheinung ist, welche durch die Einwirkung der Stoffe hervorgebracht wird. Höchst wahrscheinlich ist sie nur die erste Folge der Berührung des Giftes mit den Geweben und Säften des Organismus, wodurch dann wieder die zweite Wirkung, die das Leben und die Gesundheit gefährdet, hervorgerufen wird.

Die chemische Reaction muss, da sich die Bedingungen, unter denen sie zu Stande kommt, meist ganz nahe gleich bleiben, immer eintreten, sie wird meist dieselbe seyn; daraus folgt, dass eine sehr kleine Quantität eines giftigen Stoffes zwar noch eine Reaction hervorbringt, diese aber gegen die ganze Masse des Stoffes im Organismus so unbedeutend ist, dass sie zu keiner bemerkbaren Wirkung gelangt.

Wenn wir zu einer Silberlösung eine verschwindend kleine Menge Kochsalz bringen, so wird sich zwar unlösliches Chlorsilber bilden, doch in so geringer Menge, dass es unmöglich ist, seine Gegenwart zu entdecken. Je kleiner die Menge des Kochsalzes ist, desto unmöglicher wird es werden, das Product der Einwirkung aufzufinden, und die Wirkung wird endlich, wenn auch nur scheinbar, verschwinden. Es giebt nur ein einziges System in der Naturlehre, welches gegen diesen, nicht allein durch die Vernunft leicht zu fassenden, sondern durch zahllose Erfahrungen bewiesenen Satz streitet. Die Homöopathie nimmt an, dass die Wirkung eines Arzneistoffes nicht zunehme mit der vergröfserten Dosis, sondern sich steigere durch die unermesslichste Verdünnung. Eine Quantität Blausäure, welche in einer gewissen Verdünnung gar keine bemerkbare Wirkung mehr äufsert, soll zum kräftigsten Heilmittel werden, wenn sie in zehn Millionen Theile Wasser vertheilt wird. Es ist einleuchtend, welchen Werth ein medicinisches System haben muss, welches auf solche Grundsätze basirt ist.

Die chemische Reaction eines Stoffes beruht allein auf der Zusammensetzung, welche er besitzt. Nicht allein die Qualität und Quantität der sie constituirenden Elemente ist es, welche diese Zusammensetzung bedingt, sondern auch die Art und Weise, auf welche diese Elemente gegen einander gruppirt sind. Wir finden, dass die freie Cyansäure die heftigste Wirkung auf die äufsere Haut ausübt, das ganz gleich damit zusammengesetzte Cyamelid hat nicht die geringste Einwirkung, weder auf die Haut, noch, wenigstens in irgend bemerkbarer Weise, auf den Organismus, wenn es innerlich angewendet wird. — Diese, hier sehr verschiedenartige Gruppirung der Elemente bedingt aber wesentlich die Eigenthümlichkeit der Zusammensetzung. Vergl. Isomerie. Es verhalten

sich daher Stoffe von ganz ähnlicher Zusammensetzung oft ganz verschieden. Die arsenige Säure wirkt schon in sehr kleinen Gaben tödtlich, die weit löslichere Arseniksäure bei weitem weniger schädlich (Wöhler und Frerichs). Die phosphorige Säure ist der arsenigen Säure in der Wirkung vergleichbar, die Phosphorsäure dagegen nur im concentrirtesten Zustande schädlich; das Alkarsin (Kakodyloxyd) ist, wie das Kakodyl selbst, ein äufserst starkes Gift, das Alkargen (Kakodylsäure) hat unbedeutende giftige Eigenschaften. Obwohl die genannten giftigeren Stoffe niedrigere Oxydationsstufen sind, als die weniger giftigen, so darf man ihre Wirkung doch nicht der Neigung zur Oxydation zuschreiben.

Die Schwefelsäure zeichnet sich aus durch eine aufserordentlich grofse Neigung, sich mit Wasser zu verbinden, und sie ist im Stande, einer grofsen Menge von Verbindungen das darin enthaltene Wasser zu entziehen; ja sie kann selbst die Elemente des Wassers zu diesem vereinigen, um dasselbe aufzunehmen; so z. B. bei der Einwirkung auf das Benzol, $C_{12}H_6$, dem es ein Aequivalent Wasserstoff entzieht, das sich mit einem Aequivalent Sauerstoff der Schwefelsäure zu Wasser vereinigt. Diese wasseranziehende Kraft der Schwefelsäure geht bei der gewöhnlichen Temperatur fast in's Unendliche fort, bis nämlich die Tension der verdünnten Schwefelsäure der anziehenden Kraft das Gleichgewicht hält. Wirkt jedoch die Schwefelsäure nicht auf den freien, in der Luft enthaltenen Wasserdampf ein, sondern auf wasserhaltige chemische Verbindungen, so wird die Säure natürlich schon bei einem geringeren Verdünnungsgrade aufhören, Wasser aus denselben aufzunehmen, da die mit der gröfseren Verdünnung stets abnehmende Verwandtschaft zum Wasser endlich in der Verwandtschaft des anderen Stoffes zum Wasser ihr Gleichgewicht findet.

Alle organischen Gewebe sind mit Wasser durchdrungen, welches zwar keine chemische Verbindung mit ihnen bildet, wohl aber mit einer gewissen Stärke von ihnen zurückgehalten wird. Diese Wassermenge beträgt zwischen 60 bis 90 Proc., und der aufgequollene Zustand dieser Gewebe hängt von der imbibirten Wassermenge ab. Kommt mit diesen Membranen Schwefelsäure von einer gewissen Stärke zusammen, so wird sie ihnen Wasser entziehen; sie selbst werden zusammenschrumpfen, aber im ersten Augenblicke unversehrt bleiben. Bei etwas längerer Einwirkung wird das Gewebe selbst angegriffen, aufgelöst, und dadurch eine Entzündung herbeigeführt. Eine noch stärkere Verdünnung wird jedoch die Schwefelsäure dieser Einwirkungen berauben, und endlich wird, bei noch gröfserem Wasserzusatz zur Schwefelsäure, die Neigung der thierischen Membran das Wasser aufzunehmen, oder zurückzuhalten, gröfser seyn als die der verdünnten Schwefelsäure, eine Einwirkung wird dann nicht mehr stattfinden. Bei dem Genuss einer so stark verdünnten Schwefelsäure, dass dadurch die Verdauungsorgane nicht mehr zerstört oder auch nur angegriffen werden, wie z. B. bei dem Gebrauch des verdünnten *Acidum Halleri*, wird sich eine Wirkung erst nach der Aufnahme des Arzneimittels durch die resorbirenden Gefäfse zeigen. Jedes Aequivalent freie Säure wird dann ein Aequivalent der Basen sättigen, welche in dem Blute enthalten sind, gleichviel in welcher Verdünnung die Säure angewendet worden war. Jeder Gran englische Schwefelsäure, auch mit hunderttausend Granen Wasser verdünnt, neutralisirt 0,63 Gran Natron, entweder des Speichels, der Magenflüssigkeit, der Galle u. s. w., oder endlich des Bluts. Häuft sich

die Quantität dieser verdünnten Schwefelsäure, so kann die Wirkung endlich der Art werden, dass das Blut in seiner wesentlichen Zusammensetzung gestört wird; die als Arzneimittel angewendete Säure, bei der man zuerst gar keinen kräftigen und nachtheiligen Einfluss entdecken kann, muss dann als Gift wirken, freilich auf eine andere Weise, wie eine, vielleicht viel geringere Menge einer concentrirten Säure, welche die Schleimhäute gleich bei der ersten Berührung zerstört.

Man sieht daher, dass sich eine allgemein gültige Bezeichnung durch das Wort »Gift« gar nicht aufstellen lässt, da ein und derselbe Stoff als heftiges Gift oder auch als ein schwaches Arzneimittel, und endlich wieder als ein Gift wirken kann; und wenn man daher sagt, die Gifte seyen Stoffe, welche schon in verhältnissmäfsig kleinen Gaben sehr heftige Wirkungen auf den Organismus hervorbringen und das Leben gefährden, so ist dies nur zum Theil wahr. Es kommt hierbei immer noch darauf an, ob das Individuum gegen diese Einwirkung empfindlich ist oder nicht, ob dieser Stoff auch in einer gewissen Form, die ihn oft allein erst schädlich macht, z. B. als concentrirte Säure, Kali, Alkohol u. s. w. gereicht ist oder nicht.

Wenn man, auch ohne weitere Ausführung, hieraus erkennt, dass der Begriff Gift zwar ein feststehender ist, da er alle Stoffe in sich schliefst, welche auf den lebenden Organismus auf chemischem Wege nachtheilige und verderbliche Wirkungen hervorbringen, so sieht man leicht ein, dass diese Stoffe sich nicht absolut als solche bezeichnen lassen, denn die Wirkungsart ist eine relative. Ganz ähnlich verhält es sich in der Chemie mit dem Begriff der Säuren; obwohl die Definition leicht zu geben ist, so kann man keineswegs die verschiedenen Säuren als solche aufzählen, indem eine und dieselbe Verbindung in dem einen Falle als Säure, im anderen als Basis auftritt. Es wird Niemand Anstand nehmen, die concentrirte Schwefelsäure als ein Gift, die Haller'sche Säure aber als Arzneimittel zu bezeichnen, und dennoch enthalten beide dieselbe Verbindung. Liebig sagt [1]: »Die Wirkung der Substanzen, welche den Organismus zerstören, von concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Kalihydrat u. s. w. lässt sich mit der eines Stückes Eisen vergleichen, mit welchem, wenn es in den Zustand des Glühens oder in den eines scharf geschliffenen Messers versetzt wird, durch Verletzung gewisser Organe der Tod herbeigeführt werden kann; sie lassen sich im engern Sinne nicht als Gift betrachten, da ihre giftige Wirkung nur von ihrem Zustande abhängig ist.« Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass der Grad der Concentration nicht genau mit dem Grade der Schärfe eines Messers verglichen werden kann, denn dieses ändert seinen Stoff durch das Schleifen nicht, während die Schwefelsäure durch Aufnahme von Wasser wirklich eine andere chemische Verbindung wird. Und eben diese Neigung, in jene chemische Verbindung einzugehen, ist die Ursache der giftigen Wirkung der concentrirten Säure.

Die Wirkung der Gifte auf den Organismus ist zum Theil der Art, dass die ersten Wege von derselben schon so heftig afficirt werden, dass dadurch eine Gefahr für das Leben eintritt. Sind es Gase, wie Chlor, Bromdampf, salpetrige Säure, so zerstören sie oft auf einfach chemische Weise die Gewebe des Respirationsorganes; sie können aber zum Theil

[1] Agriculturchemie. 6te Aufl. S. 488.

durch Stoffe, auf die sie kräftiger wirken, wie durch Aetherdampf, in ihrer Reaction auf den Organismus beschränkt werden. Manche wirken vorzugsweise auf das Blut, mit welchem sie in den Lungen in Berührung treten, und zerlegen dies, wie Schwefelwasserstoff, welcher die Blutkörperchen schnell zerstört. Das Chlor wirkt in den Lungen nicht auf das Blut selbst ein, da es, ehe es dahin gelangt, bereits in andere Verbindungen durch Zerstörung der Schleimhäute übergeht. Die flüssigen Stoffe lösen zum Theil unmittelbar die thierischen Gewebe auf, wie z. B. wässeriges kaustisches Kali, oder sie entziehen ihnen zunächst das Wasser, um sie dann zu lösen, wie festes oder concentrirtes kaustisches Kali, Schwefelsäure u. a., oder sie verbinden sich ohne Weiteres zum Theil oder vollständig mit den ihnen dargebotenen Membranen. Diese sogenannten ätzenden Gifte, zu welchen die starken Säuren, Alkalien, alkalische Erden, und einige Salze der eigentlichen Metalloxyde gehören, mortificiren die von ihnen berührten Theile. Diese Reaction, die mit der Wirkung des glühenden Eisens, selbst der Empfindung nach, zu vergleichen ist, bringt ebenso wie dieses, eine Entzündung hervor, welche mehr oder weniger tief eingreift, und so heftig werden kann, dass durch sie, wie durch eine andere Magen- oder Darmentzündung, der Tod herbeigeführt wird. Eine derartige Einwirkung auf das feste Gewebe, nicht auf die in den Gefäſsen enthaltenen Flüssigkeiten, zeigen z. B. kaustisches Kali, concentrirte Schwefelsäure, starke Salzsäure, eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, arsenige Säure u. s. w. Ihre Wirkung ist zunächst eine chemische, und die Krankheit wird durch die entstandene Verletzung herbeigeführt.

Bei Thieren, welche zu den Entzündungen nicht neigen, finden diese Reactionen viel langsamer Statt. Die Frösche vertragen jene Gifte sehr gut, und selbst starke Dosen führen nur langsam den Tod herbei. Ein Frosch, welchem 1 Drachme einer concentrirten Lösung von arseniger Säure in den Magen gespritzt war, starb erst nach 18 Stunden; sein Magen zeigte eine ringförmige Entzündung, und die Schleimhaut war an dieser Stelle zerstört, die übrige war ganz im normalen Zustande. Oft ertragen auch warmblütige, zu Entzündungen geeignete Thiere die Vergiftung mit Arsenik sehr gut, z. B. Kaninchen und Hunde; jene meist nur deshalb, weil ihr Magen gewöhnlich vollgepfropft mit Futter ist, welches das Gift nicht mit den Magenwänden in Berührung kommen lässt; diese, weil sie sehr leicht erbrechen, und das Gift auf diese Weise wieder fortschaffen. Man muss daher, um jene Thiere zu vergiften, sie erst eine Zeitlang hungern lassen, und ihnen hernach die Speiseröhre unterbinden.

Da diese Stoffe bereits auf die ersten Wege heftig einwirken, so ist man oft im Stande, ihrer Schädlichkeit durch passende Mittel zu begegnen, nämlich durch Mittel, welche ihre chemische Natur verändern, indem sie damit unwirksame Verbindungen erzeugen, Verbindungen, welche obwohl löslich, doch keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der organischen Gewebe haben, oder wegen ihrer Unauflöslichkeit nicht mehr aufgenommen werden können, und daher mit den Resten der unverdaueten Speisen ausgeleert werden.

Sind ätzende, scharfe Gifte fortzuschaffen oder zu neutralisiren, so darf man die Gereiztheit des Verdauungsapparates nicht mehr dadurch steigern, dass man sie etwa durch Erbrechen zu entfernen sucht, am wenigsten durch metallische Brechmittel, sondern man wäscht sie am

besten durch die Magenpumpe heraus, welche durch den Dr. Physik in Nordamerika, durch Eduard Jakes und John Weifs eine sehr zweckmäfsige Construction erhalten hat.

Die Gegengifte gegen diese ätzenden, kaustischen Gifte lassen sich ganz nach dem chemischen Verhalten derselben bestimmen. Die Schwefelsäure, welche mit allen Basen so leicht Verbindungen eingeht, kann, wenn die Wirkung nicht schon zu sehr vorgeschritten ist, sehr wohl durch eine an sich ganz unwirksame, oder wenigstens ganz unschädliche alkalische Erde neutralisirt werden; am besten durch die gebrannte Magnesia, welche man mit Wasser angerührt giebt. Der Oesophagus ist jedoch oft stärker afficirt wie der Magen, wodurch es dem Kranken unmöglich wird, zu schlucken; dann müssen leicht zu findende Mittel angewendet werden, das Gegengift hinab zu bringen, und es im Oesophagus selbst wirken zu lassen. Saure kohlensaure Alkalien reizen die zerstörten Schleimhäute gewöhnlich zu sehr, um sich als Gegengift zu eignen, demungeachtet finden sie in einzelnen Fällen Anwendung; z. B. bei einer, in neuerer Zeit zuweilen vorkommenden Vergiftung mit Jod oder Chlorjod, welche zur Anfertigung der Daguerreotype in vieler Menschen Händen sind. Amylumhaltige Stoffe gegen das Jod anzuwenden, ist nicht ausreichend, da die gebildete Jodstärke zwar kein so starkes, aber doch immer noch ein kräftiges Gift ist.

Die ätzend wirkenden Metalloxydsalze, z. B. salpetersaures Silberoxyd, welches durch die feuchten Membranen zerlegt wird, und dieselben dadurch, dass es seine Basis an sie abtritt, mortificirt, können auf ähnliche Weise zersetzt und unwirksam gemacht werden. Die löslichen Chlormetalle, z. B. Kochsalz bringen eine vollkommene Zersetzung des Salzes hervor, und das gebildete im Wasser unlösliche Chlorsilber ist wenig mehr zu fürchten. Doch wird dasselbe immer noch zum Theil von den chlorhaltigen Verbindungen aufgelöst und in den Körper übergeführt werden, wo es zwar eine viel schwächere Wirkung als das salpetersaure Salz herbeiführt, aber doch immer nachtheilige Folgen haben kann. Daher werden als kräftigste und wirksamste Gegenmittel nicht allein gegen dieses Salz, sondern gegen alle schädlichen Metalloxyde und ihre Verbindungen die Schwefelalkalien, schwache Lösungen von Schwefelleber anzuwenden seyn. Freilich muss dieses Gegengift mit grofser Vorsicht benutzt werden, da es sonst selbst leicht als Gift wirken kann.

Auf eine ähnliche Weise wird die Wirkung der arsenigen Säure, so lange sich dieselbe in den ersten Wegen befindet, aufgehoben. Nach Bunsen's wichtiger und so unendlich erspriefslicher Entdeckung wird durch das Eisenoxydhydrat der Vergiftung durch den weifsen Arsenik vorgebeugt. Das arsenigsaure Eisenoxyd, unlöslich in Wasser und verdünnten schwachen Säuren, selbst starker Essigsäure, bildet sich mit Leichtigkeit, wenn jene Säure und diese Basis zusammen kommen. 1 Theil arsenige Säure wird durch 7 — 8 Thle. Eisenoxyd in Hydratform gänzlich aufgenommen (Guibourt), und das neugebildete Salz ist vollkommen ohne Wirkung auf den Organismus [1]). Statt des Eisenoxydhydrats kann man sich nach Bussy's Entdeckung mit demselben Erfolge auch des nicht gebrannten Magnesiahydrats bedienen, welches

[1]) Bunsen und Berthold, das Eisenoxydhydrat, ein Gegengift gegen die arsenige Säure. Gött. 1834.

jedoch kohlensäure-frei seyn muss, und durch Fällen der schwefelsauren Magnesia durch kaustisches Kali oder Natron erhalten wird. In diesem gallertartigen Zustande nimmt die Basis die metallische Säure ziemlich leicht auf, und bildet, wie das arsenigsaure Eisenoxyd, eine unlösliche Verbindung, welche zwar im Salmiak, der in den Verdünnungsflüssigkeiten enthalten seyn kann, löslich ist, aber durch den Ueberschuss an Magnesiahydrat, durch Zerlegung des Salmiaks, unlöslich wird. Das Eisenoxydhydrat wird durch das Magnesiahydrat zwar nicht verdrängt werden, doch ist seine Anwendung da zu empfehlen, wenn jenes vorzüglichere Antidotum nicht angewendet werden kann. Vergl. Art. Arsenik im Supplement.

Die chemische Neutralisation schützt den Organismus nur so lange vor der giftigen Wirkung der metallischen Verbindungen, als dieselben dadurch unlöslich sind, und nicht durch die Einwirkung der organischen Verbindungen zerlegt werden. Die löslichen metallischen Verbindungen, z. B. die neutralen löslichen Salze des Kupferoxyds, Zinkoxyds, Silberoxyds, die der Arseniksäure, arsenigen Säure, der Chromsäure, haben trotz der Neutralisation nicht die Fähigkeit eingebüſst, sich mit den organischen Stoffen, dem Eiweiſs, Faserstoff, Käsestoff, und den Membranen zu verbinden, und sie dadurch zu reizen, zu entzünden und zu mortificiren. Anders ist es mit den neutralisirten Säuren, die durch Wasserentziehung und Auflösung auf die Wände des Magens wirken. Die Wirkung der Schwefelsäure, die der Salpetersäure, der Chlorwasserstoffsäure, ebenso wie Zersetzungen des Chlors, Broms und Jods werden gänzlich aufgehoben, wenn diese Stoffe an Kali oder Kalium gebunden sind. In diesem verbundenen Zustande tritt nun erst eine andere, freilich bei Weitem schwächere Wirkung ein.

Diese Salze, wie schwefelsaures Kali, Natron, schwefelsaure Magnesia, chlorsaures Kali, Jodkalium, Chlornatrium gehen unverändert durch den Organismus hindurch; sie lösen, im verdünnten Zustande angewandt, nicht die Gewebe auf, sie werden weder oxydirt, noch reducirt, und dennoch zeigen sie eine bedeutende Einwirkung. Sie haben fast alle die Eigenschaft, auf den Darmcanal stark abführend einzuwirken, eine Wirkung, die auf eine rein physikalische Erscheinung zurückgeführt worden ist, nämlich auf die Endosmose (Liebigs Agriculturchemie 492). Gegen die allgemeine Gültigkeit dieser Erklärung spricht die Wirkung einer Alaunlösung, welche anstatt abzuführen die Durchfälle stillt, die einer Gypslösung, welche stark abführt, obgleich sie eine so geringe Menge von Salz enthält, und ferner die Erscheinung, dass man sich an den Gebrauch der purgirenden Salze, namentlich der Gypslösung, so sehr gewöhnen kann, dass die Wirkung dadurch endlich ganz verschwindet. Ein physikalisches Phänomen kann aber durch Gewöhnung nicht aufgehoben werden, und somit muss jener Wirkung der Salze noch etwas anders zum Grunde liegen; es ist dies ohne Zweifel eine Reaction auf die Nervenendungen, welche wahrscheinlich, wenn auch nicht rein chemischer Natur ist, doch durch einen chemischen Process vermittelt wird.

Bei den chemischen Reactionen ist es zunächst die Wirkung auf die Gewebe, welche den Verdauungsapparat bilden, die in Thätigkeit tritt, sodann aber geht, sobald eine Resorption der giftigen Stoffe eingetreten ist, die Wirkung weiter auf die Flüssigkeiten der Gefäſse.

Die früher local auftretende Erscheinung wird jetzt eine allgemeine und der Eingriff in die Gesundheit ein viel tieferer. Wir dürfen diese Einflüsse nicht mehr allein ableiten aus den Erscheinungen, welche wir aufserhalb des Körpers verfolgen können, indem wir die giftigen Stoffe auf den gelösten und ungelösten Bestandtheil des Organismus einwirken lassen; diese Erscheinungen zeigen uns freilich das Vorhandensein einer Wirkung, welche jedoch auf jenem organischen Boden mit wesentlichen Modificationen auftreten muss.

Der Quecksilberchlorid ist z. B. eines der heftigsten metallischen Gifte, welches, ohne sich auf die örtliche Wirkung auf den Magen und die Darmschleimhaut zu beschränken, von den aufsaugenden Gefäfsen aufgenommen und fortgeführt wird. Die heftige örtliche Einwirkung wird durch ein passendes Gegengift aufgehoben, nämlich durch das Eiweifs, welches mit dem Sublimat eine in Wasser unlösliche Verbindung hervorbringt. Mit der Erzeugung dieser Verbindung ist indessen nur der ersten Wirkung entgegengetreten. Das gebildete Albuminat ist löslich in einem Ueberschuss von Eiweifs, und wird auch von der Magen- und Darmflüssigkeit aufgelöst und dann aufgesogen. Obgleich man vermuthen könnte, die chemische Wirksamkeit des Sublimats sey durch seine Verbindung mit dem Eiweifs erschöpft, so ist dies durchaus nicht der Fall. Man kann Thiere mit dem Albuminat vergiften, obwohl auf andere Weise, als wenn man ihnen Sublimat in den Magen bringt; es treten vielmehr die allgemeinen Vergiftungssymptome ein, welche sich auch als Nachkrankheit nach den, mit Eiweifs bekämpften Sublimat-Vergiftungen einstellen. Diese aufzuheben oder ihnen zuvorzukommen, muss durch die vorsichtige Anwendung von Schwefelalkalien gesucht werden. Bei einem Versuche, in welchem ein Hund drei Tage lang sehr fein vertheiltes schwarzes Schwefelquecksilber, gemischt mit Brod und Kartoffeln, erhielt, fand man dasselbe in den Fäces wieder; der Hund zeigte keine Spur einer Vergiftung.

Auf welche Weise das im Eiweifs oder andern Stoffen aufgelöste Quecksilberalbuminat schädlich wirkt, ist jetzt nicht wohl einzusehen. Es wirkt in ähnlicher Art wie die kleinen Mengen von fremden Metallen, welche langsam und in unmerklichen Dosen in den Körper aufgenommen werden, und endlich eine allgemeine Kachexie herbeiführen. Die Gegenwart dieser Metalle ist in den thierischen Flüssigkeiten oft zu entdecken, ohne dass man eine Zerstörung der Blutkörperchen, der feinsten Gefäfse, oder eine Gerinnung der aufgelösten Stoffe bemerken könnte.

Aehnlich wie Quecksilber, verhält sich das Kupfer, welches in seinen Salzen gleichfalls die Magenwände angreift, Entzündung bewirkt und mit Eiweifs eine unlösliche Verbindung hervorbringt. Diese ist im Ueberschuss von Kupfersalz mit hellblauer Farbe, im Uebermaafs von Eiweifs mit hellgrüner Farbe löslich. In Zucker und ähnlichen Stoffen löst sie sich ebenso wenig als der entsprechende Quecksilberniederschlag auf. Kali zerlegt die Lösung im Kupfersalz ohne einen Niederschlag zu erzeugen; die Flüssigkeit wird tiefblau, die Lösung im Eiweifsüberschuss wird dagegen gallertartig violettroth gefällt. Schwefelalkalien zersetzen beide, auch bei Gegenwart von Zucker vollständig. Auch das Kupferalbuminat wirkt giftig, ohne dass man eine Reaction entdecken könnte, welche diese Verbindung auf das Blut ausübte.

Die arsenige Säure coagulirt das Eiweifs; dennoch findet man in

den Flüssigkeiten, welche sich in den Blasen ansammeln, die durch Vesicatoren bei dergleichen Vergifteten hervorgebracht sind, deutlich nachweisbare Mengen von Arsenik.

Es folgt hieraus, dass die erste örtliche Einwirkung dieser ätzenden Gifte ohne Zweifel eine chemische ist, dass diese Wirkung aber vermehrt wird durch die Wirkung, welche sich durch Resorption der verflüssigten Verbindungen durch den ganzen Organismus verbreitet. Dass auch diese eine chemische sey, kann wohl nicht bezweifelt werden, wenn auch die Art derselben noch nicht klar eingesehen werden kann. Sie wirken nun in ähnlicher Weise wie z. B. das giftige Jodkalium, welches als solches durch den Körper hindurchgeht, und wahrscheinlich auf dem Wege der Circulation eine Reaction hervorbringt, die von den gewöhnlichen Zersetzungserscheinungen verschieden ist.

Diese aufgelösten metallischen Stoffe werden, wie die an sich löslichen Verbindungen auf den verschiedenen Wegen wieder ausgeschieden. Meist geschieht dies vorzugsweise durch den Harn, oft, wie bei den Eisenpräparaten wenigstens zum Theil durch den Darmcanal, zuweilen bleiben sie in dem Körper zurück, wie dies namentlich der Fall bei den Silbersalzen ist, welche das Silber ausscheiden und als Schwefelsilber (?) in der Epidermis, in dem sogenannten Rete Malpighii, absetzen. Nach dem Genuss von Silbersalzen findet man weder im Harn noch in den Fäces dieses Metall wieder (Krahmer).

Die Einwirkung der Salze, sowohl der neutralen mit alkalischer oder erdiger, als auch der mit metallischer Basis, ebenso die der Oxyde und der Säuren, welche nicht wie die Schwefelsäure und Salpetersäure auf die einfachste chemische Reaction sich beschränken, steigert sich sehr mit der Menge und der Concentration, indem zugleich eine neue Wirkungsweise hinzutritt, welche zu einer andern Classe von Giften hinüber führt. Viele Salze, sowie die arsenige Säure, die Oxalsäure, die phosphorige Säure, bringen nämlich eine eigenthümliche Reaction auf das Nervensystem hervor, welche sich zunächst auf die Magennerven äufsert, und sich durch eine heftige Neigung zum Erbrechen, und meist durch dieses selbst äufsert.

Die Salze mit metallischer Basis bringen bereits zu wenigen Granen Erbrechen hervor, und werden aus diesem Grunde unendlich oft angewandt. Der Brechweinstein, wie alle löslichen Antimonverbindungen, zeigt diese Wirkung in sehr hohem Maafse, fast eben so sehr die des Kupfer- und Zinkoxydes. Noch ehe sich die chemischen Einwirkungen auf die Gewebe eingestellt haben, tritt schon eine Affection des Nervensystems hervor. Bedeutende Dosen arseniger Säure führen zuweilen den Tod ganz plötzlich und äufserst schnell herbei, ohne dass dies Folge einer Entzündung des Darmcanals seyn könnte. Die Vergiftung mit Oxalsäure, welche fast immer mit dem Tode endet, bringt bei Weitem nicht so kräftige chemische Einwirkungen hervor, dass diese als die Ursache des Todes betrachtet werden könnten. Ueberdies sind die Krämpfe und Zufälle, unter denen das Leben erlischt, der Art, dass man sieht, das Nervensystem ist vorzugsweise afficirt.

Auch diejenigen Salze, welche wir so häufig zu uns nehmen, und deren kleine Dosen uns zur täglichen Gewohnheit geworden, schliefsen sich, wenn auch in minderem Grade, hier an. Die Auflösung des Kochsalzes wirkt zum Theil endosmotisch auf die Flüssigkeiten der Gefäfse des Magens und Darmcanals (Liebig a. a. O. 492); dass aber

auch eine Wirkung auf das Nervensystem stattfindet, aus welchem wenigstens theilweise die purgirenden Effecte herzuleiten sind, zeigen die Versuche von Bardeleben [1]), nach denen die Einführung von einigen Grammen trockenen Kochsalzes in den Magen unmittelbar anhaltendes Erbrechen hervorruft, ohne dass dadurch die Gesundheit im Geringsten gestört würde. Wird das Salz durch die Magenfistel eines Hundes angebracht, so sieht man die Schleimhaut an den Stellen, welche von Salz berührt worden, sehr lebhaft fast farblosen Schleim in Menge absondern, und die Wandungen sich stark contrahiren; die Brustmuskeln werden sympathisch afficirt, und es tritt lebhaftes Erbrechen ein. Sehr häufig wird dabei der sonst saure Magensaft deutlich alkalisch, eine Reaction, die zum Theil durch hineingetretene Galle zu erklären ist. Statt des trockenen Salzes kann man die fünffache Menge der concentrirten Lösung desselben mit gleichem Erfolge anwenden. 3 Grm. trockenes Salz reichen hin, um bei einem Hunde diese Phänomen hervorzurufen.

Wird die doppelte Quantität durch den Mund eingeführt, so findet die angeführte Wirkung nicht Statt, vermuthlich weil sich das Salz dann auf eine zu grofse Fläche ausbreitet und deshalb nicht intensiv genug wirken kann. Glaubersalz, schwefelsaures Kali u. a. wirken auf gleiche Weise. Diese Salze, wie auch den Salpeter, benutzt man als trefflichstes Hülfsmittel bei Lungenblutungen; ihre reizende Wirkung auf den Magen bringt eine antagonistische auf die afficirten Organe hervor.

Die Wirkung auf das Nervensystem tritt in besonders starkem Grade bei den Narcoticis auf, deren Einfluss auf die Blutmasse durch keine sichtbare Reaction wahrgenommen werden kann. Weder die Form der Blutkörperchen, noch die Gerinnbarkeit des Bluts von Thieren, welche durch Narcotica getödtet sind, zeigen Verschiedenheiten von der im normalen Zustande; ebenso wenig können wir die geringste Veränderung in der Structur der Nervenfasern nachweisen, obgleich diese es besonders sind, welche der Einwirkung des Giftes erliegen.

Hat man dasselbe auf einen Theil des Nervensystems local applicirt, so wird nur der von dem Gifte berührte Theil gelähmt, es findet keine Leitung über die damit zusammenhängenden Theile Statt; dies ist auch der Fall, wenn man die Centralorgane afficirt. Dass der Strom selbst kein Leiter dieser Lähmung ist, wird am besten durch den folgenden Versuch erwiesen: Man amputirt einem Thiere den Oberschenkel, indem man sämmtliche Theile desselben bis auf den grofsen Nervenstamm durchschneidet, so dass das Glied nur durch diesen mit dem Rumpfe noch zusammenhängt. Jetzt vergiftet man den amputirten Schenkel auf die Weise, dass man die Wände mit heftigen Narcoticis oder mit Blausäure begiefst. Das Thier wird, abgesehen von der Operation, gar nicht im geringsten hiedurch afficirt, während ein anderes Thier, dem man dasselbe Gift in eine Hautwunde des Schenkels bringt, schnell unterliegt. Dasselbe zeigt der umgekehrte Versuch. Vergiftet man einen auf eben angegebene Weise präparirten Frosch durch Narcotica, so wird derselbe schnell unempfindlich gegen den Galvanismus; die Nerventhätigkeit ist oben gelähmt; der amputirte Schenkel ist jedoch, nach-

---

[1]) Compt. rend. de l'Ac. fr. XXV. 601.

dem der Rumpf lange nicht mehr reagirt, noch vollständig empfindlich.

Wenn die Narcotica auf den ganzen Körper einwirken sollen, so ist es nothwendig, dass sie sich im ganzen Körper vertheilen. Diese Vertheilung geht vor sich durch Aufsaugung durch die Lymphgefäfse und in rapiderem Maafse durch die Blutgefäfse. Diese sind es, welche mit aufserordentlicher Schnelligkeit das Gift verbreiten, es mit allen Theilen des Nervensystems in Berührung bringen, und einen allgemeinen Tod herbeiführen.

Die Frage, ob die Lymphgefäfse im Stande sind, die Gifte, namentlich die Narcotica zu resorbiren, ist von den Physiologen verschieden beantwortet worden. Man hat denselben vielfach eine auswählende Kraft zugeschrieben, durch welche sie die nützlichen oder unschädlichen Stoffe von den schädlichen zu trennen im Stande seyn sollen. Diese mystische Idee hatte Henle bewogen anzunehmen, dass die Lymphgefäfse durch die Narcotica gelähmt würden, und darüber angestellte Versuche schienen diese Meinung zu bestätigen. Indessen zeigte Bischoff, dass die Lymphgefäfse in der That im Stande sind, die Narcotica und mit ihnen andere Stoffe zu resorbiren, und auf diese Weise den Tod herbeizuführen [1]). Diese Resorption geht jedoch ausnehmend langsam vor sich, vielleicht wegen der langsamen Bewegung, welche in den Lymphgefäfsen stattfindet, und der Tod tritt unvergleichlich schneller ein, wenn die Blutgefäfse das Gift verbreiten [2]). Wie sehr bei der Wirkung der Narcotica die Circulation des Blutes von Einfluss ist, zeigt ein Versuch von Baerensprung und Marchand. Einem Frosch, dem das Herz ausgeschnitten war, wurde eine concentrirte Lösung von essigsaurem Strychnin in den Magen gespritzt, und gleichzeitig die gleiche Quantität einem nicht operirten. Der letztere verfiel sehr bald in die heftigste Narcose, so dass jede Erschütterung des Tisches die stärksten Zuckungen hervorbrachte. Der herzlose Frosch, bei welchem natürlich, wie man sich auch durch die mikroskopische Beobachtung überzeugen konnte, die Blutbewegung aufgehört hatte, lebte nicht allein viel länger als jener, sondern zeigte auch noch kurz vor seinem Tode kein Zeichen von Narcose.

Dabei treten die Wirkungen, welche durch örtliche Affection des Nervensystems entstehen, fast unverändert hervor. Ein Frosch ohne Herz, dem Alkohol in den Magen gespritzt wird, zeigt dieselben Krämpfe, welche stets hervorgerufen werden, wenn man diesen Stoff auf diese Thiere applicirt, indessen tritt die allgemeine Wirkung viel später als bei dem nicht operirten Thiere ein.

Die Stoffe, welche durch ihren eigenthümlichen Aggregationszustand, durch die Leichtigkeit, mit welcher sie verdampfen, sich schnell und leicht dem Blute mittheilen, und mit diesem den Körper durchströmen, zeichnen sich besonders oft durch eine eigenthümliche Wir-

---

[1]) Henle in Pfeuffer's Zeitschrift für rationelle Medicin. V. S. 293.

[2]) Als J. Müller die Hinterbeine eines Frosches in Cyaneisenkalium eintauchte, fand er das Salz noch nach einer Stunde nicht in dem Lymphherzen, jedoch später. Hiergegen scheint die auch durch Versuche von v. Baerensprung und Marchand bestätigte Erfahrung, dass dieses Salz in Lösung die Epidermis nicht durchdringt, zu sprechen; indessen fanden sie, dass die Haut des Frosches ein abweichendes Verhalten zeigt, indem sie, einer Schleimhaut ähnlich, diese Lösung leicht hindurchlässt.

kung auf das Nervensystem aus. Die furchtbare Schnelligkeit, mit welcher die concentrirte Blausäure ein warmblütiges Thier tödtet, ist zum Theil in der Flüchtigkeit dieses Stoffes begründet. Es verbreitet sich, noch ehe es in den Magen gelangt, in den Luftwegen und kommt hier mit einer grofsen Oberfläche des Blutes zusammen, welches zersetzt wird. Dass die Wirkung der Blausäure nicht der der Narcotica gleichzustellen ist, zeigt sich aus dem Verhalten der kaltblütigen Thiere gegen dieselbe.

Eine fast wasserfreie Blausäure, welche ein Meerschweinchen in etwa 5 — 6 Secunden tödtete, brachte auf 2 Frösche eine so geringe Wirkung hervor, dass diese Thiere, obwohl sie eine gröfsere Dosis erhalten hatten, noch 40 — 50 Minuten lebten. Eine schwächere Säure, durch welche ein Kaninchen in 2 Minuten umgebracht wurde, tödtete einen Frosch erst in 65 Minuten. Diese Thiere, so sehr empfindlich gegen Narcotica, ertragen sehr lange alle Einflüsse, welche sich auf das Blutsystem beziehen.

Ob auf dem Eisengehalt des Blutes die Blausäure besonders reagirt, lässt sich schwer entscheiden, wenigstens kann man eine Bildung von Cyaneisen beim Vermischen beider Flüssigkeiten nicht wahrnehmen. Wie sehr aber ein auch nur wenig verändertes Blut, dessen Zusammensetzung in gewisser Beziehung normal ist, heftige Zufälle erregt, sieht man aus der Wirkung, welche venöses Blut, in Arterien eingespritzt, ausübt. Es erfolgt dadurch schnell der Tod, und die Ursache der Erstickung bei unterdrücktem Athemholen oder durch Einathmung von Kohlensäure ist allein hierdurch zu erklären. Freilich äufsert die Blausäure zugleich eine Wirkung auf das Nervensystem, die man leicht beobachten kann, wenn man etwa den Finger in die Säure taucht. Dieser wird taub und stirbt für einige Zeit gänzlich ab; auch auf einzelne Nerven applicirt, bringt sie Lähmungen hervor, so dass mehrere Ursachen sich hier offenbar vereinigen.

Andere flüchtige Stoffe, dem Blute in Gasgestalt, z. B. durch Einathmen mitgetheilt, bringen, ohne eine Zersetzung des Blutes herbeizuführen, eine eigenthümliche Wirkung auf das Nervensystem hervor. Seitdem man sich in der Chirurgie des Aethers und namentlich des Chloroforms als eines betäubenden Mittels bedient, ist diese merkwürdige Erscheinung sorgfältiger studirt worden, ohne dass man die Ursachen derselben bis jetzt entdeckt hat. Die betäubende Substanz, welche statt des Aethers und Chloroforms auch irgend eine zusammengesetzte Atherart, Schwefelkohlenstoff, Aldehyd, Holzgeist u. s. w. seyn kann, wirkt nicht allein eingeathmet, sondern eben so schnell und kräftig, wenn sie durch den Darmcanal mittelst eines Gasklystieres eingebracht ist [1]. Das Gas wird von den Gefäfsen des Darmcanals aufgenommen, und in das Blut übergeführt. Sehr bald bemerkt man in der ausgeathmeten Luft die Gegenwart des betäubenden Stoffes, und nun tritt die vorübergehende Betäubung und Gefühllosigkeit ein. Wird die Menge des Betäubungsmittels in zu hohem Maafse gesteigert, so ist der Tod die schnelle

---

[1]) Man hat zuerst geglaubt, dass die Wirkung des Aetherdampfes besonders auf die Lungennerven und die damit zusammenhängenden gerichtet sey; aus der dusch Pirozoff eingeführten Methode der Aetherdampfklystiere ergiebt sich das Gegentheil. Diese Anwendungsart hat auch den Vorzug in den Fällen, wo man eine Reizung der Lungen selbst zu fürchten hat.

Folge. Ein Kaninchen starb unter heftigen Zuckungen und lebhaftem Schreien nach einer Minute, während welcher man ihm ein mit Chloroform befeuchtetes Tuch vor Maul und Nase gehalten. Ebenso tödtet, ohne Betäubung hervorzubringen, der Aether, wenn er in die Vene eingespritzt wird (Bischoff). Hier ist die Wirkung zum Theil zu heftig, zum Theil wirkt der Dampf des flüchtigen Stoffes wohl wie eingespritzte Luft.

Man darf nicht annehmen, dass die in das Blut übergegangenen oxydirbaren Stoffe sich sofort mit dem Sauerstoff verbinden, und ihre Wirkung durch die verstärkte Oxydation herbeigeführt werde; der Alkohol, nach dessen Genuss eine erhöhete Temperatur eintritt, bewirkt diese nicht durch seine Oxydation, denn es tritt das Gefühl der Erwärmung unmittelbar nach dem Genuss des starken Alkohols in dem Magen ein, und bei verdünntem Alkohol erst, nachdem derselbe in die Blutgefäfse übergegangen ist. In diesen circulirt er lange mit dem Blute, denn noch viele Stunden nach dem Genuss, oder nach dem Einspritzen in den Darmcanal oder Vene, erscheint der unveränderte Dampf in der ausgeathmeten Luft. Selbst Stoffe, welche sich durch ihre aufserordentliche Neigung zur Oxydation auszeichnen, wie Phosphor, oxydiren sich während der Circulation so unvollständig, dass nach Injection einer Phosphoremulsion in die Vene eines Hundes, dieser eine lange Zeit unter den heftigsten Respirationsbeschwerden Phosphordampf aushauchte (Tiedemann). Während der Betäubung durch Aether und Chloroform steigert sich die Geschwindigkeit des Pulses oft bis zur Unzählbarkeit, zugleich wird derselbe unfühlbar klein. Daraus erklärt sich, dass, allen sonstigen Erfahrungen entgegen, mit der Pulsfrequenz die Temperatur nicht zu-, sondern abnimmt. Mit der augenblicklich eintretenden und bald vorübergehenden Betäubung ist die Reaction nicht beendet. Frösche, welche scheinbar die Aetherisation sehr gut ertragen, und sich ziemlich bald von derselben erholen, pflegen nach 12 Stunden meistens zu sterben, ohne dass dem Tode besondere Erscheinungen vorangehen. Auf das Blut selbst scheint die Einathmung des Aethers keine beträchtliche Wirkung auszuüben, und die Menge der exspirirten Kohlensäure ist der gleich, welche unter anderen Umständen bei tiefen Inspirationen ausgehaucht wird.

Die Wirkung dieser Stoffe, wie die der Narcotica zu bekämpfen, gelingt nicht durch chemische Gegenmittel, welche atwa unlösliche Verbindungen mit dem Gifte hervorrufen. Die Alkaloide geben mit Gerbsäure unlösliche Salze, man hat daher versucht, sie durch diese unschädlich zu machen; indessen wirken selbst die gerbsauren Verbindungen giftig, da sie leicht zerlegbar und in schwachen Säuren, z. B. Essigsäure, auflöslich sind. Das Gegenmittel muss in einem Stoffe gesucht werden, welcher auf eine kräftige Weise auf das Nervensystem entweder local oder allgemein einwirkt; daher ist starker Kaffe, namentlich auch Ammoniak besonders anzuwenden. Das letztere Mittel, welches das wirksamste Gegengift gegen Blausäure darstellt, wirkt bei der Vergiftung durch dieselbe nicht etwa durch Neutralisation, denn blausaures Ammoniak ist nicht viel weniger giftig als die freie Säure, wie auch Cyankalium ein sehr heftiges Gift darstellt; die heilsame Wirkung besteht vielmehr in der Hervorbringung einer der Deprimirung durch das Gift entgegengesetzten belebenden Erregung.

Jene heftig wirkenden Stoffe, von denen eine zahlreiche Menge

in dem Opium enthalten ist, können, wie sie als gefahrvolle Gifte auftreten, auch als kräftige Gegengifte angewendet werden. In den Fällen, in welchen z. B. durch langsame Einwirkung metallischer Gifte, wie des Bleis, die schrecklichen Zufälle der Bleikolik, Colica pictorum, mit Krämpfen des Darmcanales eintreten, wirkt das Opium auf dieses Organ krampfstillend; ebenso bei der allgemeinen Affection des Körpers durch das Quecksilber, welche eine unausbleibliche Folge der Beschäftigung aller Quecksilberarbeiter ist. Die Entdeckung der galvanoplastischen Vergoldung, der Augustin'schen Entsilberungsmethode und der Silber-Spiegelbelegung ist deshalb so segensreich, weil dadurch die entsetzliche Mercurialkrankheit aufserordentlich vermindert werden wird.

Der Wirkung der narkotischen Gifte ähnlich ist, wenigstens zum Theil die der Stoffe, welche von einigen Thieren in besonderen Drüsen abgesondert oder unter gewissen Umständen in ihnen entwickelt werden. Diese, durch ihre entsetzlich schnelle und kaum zu bekämpfende Wirkung so furchtbaren Gifte, schliefsen sich an die Stoffe an, welche die Träger der Verbreitung ansteckender Krankheiten sind, ebenso an die, durch welche Krankheiten über ganze Länderstrecken verbreitet werden, ohne dass sie sich durch die Berührung des erkrankten Individuums fortpflanzten.

Die heftigen Gifte, welche einige Schlangen, Insecten, der Ornithorhynchus u. a. in eigenthümlichen Drüsen entwickeln, haben eine schreckliche Wirkung, so wie sie mit dem Blute oder der Lymphe in Berührung kommen. Die Lymphgefäfse schwellen auf das Heftigste an, und das Blut vermittelt, indem es selbst offenbar einer Zersetzung unterliegt, eine lebhafte Einwirkung auf das Nervensystem. Diese Gifte sind nur wirksam, wenn sie in das Blut selbst übergeführt werden, ohne dass sie schädlich sind, wenn sie in den Verdauungsapparat gelangen. Das Schlangengift kann ohne Nachtheil verschluckt werden, wenn es nicht in dem Verdauungsapparate mit einer verletzten Stelle in Berührung tritt. Dies ist um so merkwürdiger, da die Narcotica, nachdem sie ihre Wirkung auf den Körper ausgeübt haben, unverändert durch denselben hindurchgehen, und dann von Neuem als wirksame Stoffe benutzt werden können.

Die betäubende Substanz des Fliegenschwammes, welche von den Koraeken und Kamtschadalen als Berauschungsmittel genossen wird, geht in den Urin über, und dieser wird wieder von den Dienern genossen, welche gleiche Wirkung darnach verspüren. Dieselbe Erscheinung kann man beobachten bei den weniger kräftigen Alkaloïden. Grofse Dosen von Chinin, welche dazu gedient haben, um das Wechselfieber zu vertreiben, und ihre Wirkung auf das Nervensystem ausgeübt haben, finden sich im Harn unverändert wieder.

Anders ist es bei den thierischen Giften, welche eine specifische Wirkung auf das Blut ausüben, und während des Uebergangs in dasselbe durch die aufsaugenden Gefäfse eine völlige stoffliche Veränderung erleiden. Wie dieses Hindurchtreten durch die Membranen, z. B. bei der Endosmose, die Zusammensetzung der Stoffe verändern kann, zeigt sehr schön eine Beobachtung von v. Baerensprung. Lässt man eine Jodlösung durch eine Membran hindurchtreten, so findet man auf der entgegengesetzten Seite keine Spur von freiem Jod, und die Flüssigkeit zeigt gar keine Reaction auf Stärke; diese tritt erst hervor nach Vermi-

schung der Flüssigkeit mit Salpetersäure. Zwar hat hier offenbar die Substanz der Membran selbst eine Umwandlung erfahren, aber es ist wohl möglich, dass bei der Resorption jenes Giftes etwas Aehnliches geschieht, dass nämlich die Membran auf eine gefahrlose Weise verändert wird, während die giftige Substanz gleichfalls eine solche Veränderung erleidet, dass sie, in das Blut gelangend, nicht mehr schädlich wirkt.

Da das Schlangengift die giftige Schlange selbst tödtet, so kann man sich nicht wohl vorstellen, wie die Absonderung des Giftes aus dem Blute in den Drüsen anders geschehen sollte, als durch dort stattfindende Bildung desselben.

Während hier eine normale Ausscheidung eines giftigen Stoffes durch den thierischen Organismus erfolgt, sehen wir, dass bei andern Thieren durch eigenthümliche Umstände eine sonst ganz unschädliche Secretion zu dem furchtbarsten Gifte werden kann. Auf eine uns ganz unbekannte Weise entwickelt sich unter mehreren Umständen, besonders beim Hunde, die eigenthümliche Wuthkrankheit, welche eine Absonderung eines giftigen Speichels herbeiführt, welcher, in das Blut eines Thieres gebracht, nicht allein als Gift wirkt, sondern die gleiche Krankheit entwickelt. Man hat dieses Gift auf eine vermehrte Absonderung von Schwefelcyanverbindungen schieben wollen (Eberle), indessen haben Versuche gezeigt, dass Schwefelcyankalium ein nur schwaches Gift ist. Die Zersetzung des Speichels durch die Wuthkrankheit und die Wirkung desselben ist nicht in der Bildung eines neuen giftigen Stoffes, einer eigenthümlichen Verbindung zu suchen, sondern es ist die Wirkung eines sich zersetzenden Körpers, welcher ähnlich der Hefe seine zersetzende Kraft fortpflanzt. Wir sehen bei den chemischen Zersetzungen der einfachsten organischen Verbindungen, dass die Producte verschieden sind, je nach der Natur des Stoffes, welcher in Zersetzung begriffen ist, und seine Zerlegung auf eine andere Verbindung überträgt.

Der Traubenzucker, welcher unter Umständen in Alkohol und Kohlensäure zerlegt wird, geht durch andere Stoffe, als die gewöhnliche Hefe, in Gährung versetzt, in Milchsäure oder in Buttersäure über. So setzt sich auch im thierischen Organismus die eigenthümliche Art der Zersetzung fort, und bringt analoge Erscheinungen hervor mit denen, durch welche jene Zersetzung erzeugt ist. Indem sich diese Zerlegung von Atom zu Atom fortpflanzt, wird endlich die ganze, zur Umwandlung disponirte Masse in dieselbe hineingezogen.

Die erste Einwirkung ist natürlich lokal, und die verwundete Stelle wird zunächst davon ergriffen werden. Dort entwickelt sich, häufig erst sehr spät die Erscheinung der Zersetzung und dann tritt mit mehr oder minder grofser Schnelligkeit das Allgemeinleiden auf. Wie dergleichen Wirkungen oft erst nach langer Zeit sich einstellen können, zeigt auf eine minder heftige Weise der Giftsumach, Rhus toxicodendron; der Saft dieser Pflanze auf die Haut gebracht, erregt anfangs gar keine Symptome; erst nach acht Tagen entsteht ein bläschenartiges Exanthem, welches nach Abstofsung der Epidermis kleine oberflächliche Ulcerationen zurücklässt.

So tritt die Vergiftung durch das syphilitische Gift an dem verletzten Theile auch erst nach mehreren Tagen hervor, zuerst örtlich, und dann sich über den ganzen Organismus ausbreitend.

Häufig ist man im Stande, diese Ausbreitung der Gifte durch das Blut dadurch zu hindern, dass man das Blut selbst von der Circulation

zurückzieht, indem man einen Schröpfkopf aufsetzt. Barry's Versuche haben gezeigt, dass bei Vergiftungen durch Strychnin, welches in eine Wunde gebracht wurde, das Fortschreiten der Vergiftung aufhörte, wenn auf die verwundete Stelle ein Schröpfkopf aufgesetzt wurde. Er will sogar beobachtet haben, dass bei bereits fortgepflanzter Vergiftung die Symptome nachliefsen, sowie der Schröpfkopf applicirt wurde. Diese Methode, das Gift möglichst schnell aus den Wunden zu entfernen, findet auch Anwendung bei dem Biss giftiger, oder wüthender Thiere; bei Verwundungen mit Instrumenten, an denen das Blut faulender Leichen haftet. Am wirksamsten wird der Vergiftung aber dann durch die möglichst schnelle Zerstörung des afficirten Gewebes und des darin enthaltenen Bluts durch Glüheisen, Aetzkali und ähnliche zerstörende Stoffe entgegengearbeitet.

Ganz ähnlich wie der Speichel bei dem Biss wüthender Thiere, und selbst in Wuth versetzter Menschen wirkt, kann auch die Milch einer in Jähzorn versetzten Frau vergiften, ohne dass man im Stande wäre, durch chemische oder mikroskopische Untersuchung irgend eine Veränderung in der Substanz nachzuweisen. Säuglinge, welche eine vor Zorn rasende Frau an die Brust legt, erkranken schwer, und werden nicht selten auf der Stelle getödtet. Dies ist um so merkwürdiger, da sonst dergleichen Gifte in den Magen gebracht nicht schädlich zu wirken pflegen.

Einige dieser in Zersetzung begriffenen Stoffe besitzen die weiter verbreitende, zersetzende Fähigkeit in so hohem Maafse, dass selbst Erhitzen bis auf den Siedepunkt, oder Kochen, ihre Schädlichkeit nicht aufhebt. Der Genuss des gekochten Fleisches erkrankter Thiere kann, nach gewissen Krankheiten, wie Milzbrand, schwere Zufälle herbeiführen. Es ist nicht die Fäulniss, welche hier das schädliche Gift entwickelt, denn der Genuss faulenden Käses, und stark in Fäulniss übergegangenen Wildbratens bringt keine Erkrankung hervor, während unter Umständen in fettem Käse, wie in fetten Würsten sich durch Zersetzung ein Gift entwickelt, welches durch seine Wirkungsweise sich wesentlich von den eben erwähnten Giften unterscheidet. Die austrocknende, mehr einer Bleivergiftung ähnliche Krankheit, welche nach dem Genuss giftiger Würste sich einstellt, wird gleichwohl nicht durch ein isolirbares Gift hervorgerufen. Die Verschiedenartigkeit der Wirkung wird durch die verschiedenartige Ursache herbeigeführt.

Nicht anders als jene sich zersetzenden thierischen Stoffe, wirken die in Fäulniss übergegangenen vegetabilischen Stoffe, welche sich in sumpfigen, durch die Sonne beschienenen Gegenden entwickeln, in welchen die Aria cattiva die unglücklichen Bewohner um so sicherer mordet, da sie das Gift, die sich zersetzenden, und Zersetzung bewirkenden Stoffe, mit jedem Athemzuge einzusaugen gezwungen sind. *Md.*

Giftfang. Auf manchen Hüttenwerken, wo arsenikalische Erze geröstet werden, bedient man sich eines Giftfanges, d. h. einer kanal- oder thurmförmigen, gemauerten Vorrichtung zum möglichst vollständigen Condensiren (Auffangen) der dabei entwickelten arsenigen Säure. Es geschieht dies, theils um die umliegende Gegend vor den schädlichen Einwirkungen solcher Dämpfe zu bewahren, theils aber auch um — auf den Arsenikwerken (Gifthütten) — die arsenige Säure zur weiteren Verarbeitung zu gewinnen. *Th. S.*

Giftkies nennt man auf einigen Arsenikwerken den zur Darstellung der arsenigen Säure — des weifsen Arseniks — angewandten arsenikalischen Kies. Zuweilen unterscheidet man harten und weichen Giftkies, indem man unter ersterem den gewöhnlichen Arsenikkies, unter letzterem das Arsenikeisen (s. d.) versteht. *Th. S.*

Giftmehl s. arsenige Säure. Bd. I. S. 504.

Gigantolith. So wurde — wegen der Gröfse seiner Krystalle — ein im Gneuse von Tammela in Finnland vorkommendes glimmerartiges Mineral von Nordenskjöld benannt. Aus einer von Trolle-Wachtmeister mit demselben angestellten Analyse hat man die chemische Formel $RO . SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3 + HO$ abgeleitet, welche jedoch mit der gefundenen Zusammensetzung durchaus nicht übereinstimmt. Betrachtet man das Wasser als basisches, so ergiebt sich die Formel $3(RO) . 2SiO_3 + 4(R_2O_3 . SiO_3)$, welches die des Skapolith von Petteby ist. $3(RO) = 3,80$ Talkerde, 0,89 Manganoxydul, 2,70 Kali, 1,20 Natron, 6,00 Wasser; $4R_2O_3 = 25,10$ Thonerde, 15,60 Eisenoxyd. In Bezug auf letztere Formel sehe man Isomorphie, polymere. *Th. S.*

Gilbertit. Ein nach Gilbert benanntes Mineral von der Zinngrube Stonaywyn bei St. Austle in Cornwall. Wahrscheinlich ist es neuerer Entstehung (ein Zersetzungs-Produkt). Rammelsberg hat aus Lehunt's Analyse desselben die Formel $2(R_2O_3 . SiO_3) + HO$ abgeleitet, in welcher $R_2O_3 = 40,11$ Thonerde und 2,43 Eisenoxyd ist. Bei dieser Formel wird aber ein Gehalt von 4,17 Kalkerde und 1,90 Talkerde gänzlich unberücksichtigt gelassen. Giebt man auch diesen Bestandtheilen den ihnen zukommenden Antheil an der Verbindung und betrachtet das Wasser als basisches, so resultirt die Formel $3(RO) . SiO_3 + 6(R_2O_3 . SiO_3)$. — Der Gilbertit ist gelblichweifs, durchscheinend, perlmutterglänzend, hat eine Härte zwischen Gyps und Kalkspath und ein spec. Gew. = 2,65. *Th. S.*

Gilla Theophrasti, i. e. Zinkvitriol.

Gingkosäure. Eine organische Säure, welche in den Früchten von *Gingko biloba* enthalten seyn soll, über welche aber nichts Näheres bekannt zu seyn scheint.

Gismondin s. Harmotom.

Glätte s. Bleioxyd. Bd. I. S. 824.

Glairine, syn. mit Baregin, s. d. Bd. I. S. 665.

Glanz s. Licht.

Glanze, Glanzerze. Eine ältere bergmännische Benennung für alle diejenigen natürlich vorkommenden metallischen Verbindungen, welche durch Glanz und Farbe das in ihnen vorhandene Metall verrathen, und dem Laien dadurch leicht als gediegene Metalle erscheinen können, wie z. B. Bleiglanz, Wismuthglanz, Antimonglanz, Eisenglanz etc. In der Mineralogie bezeichnet man jetzt damit eine Gruppe von Schwefel-, Selen- und Tellur-Metallen, welche durch geringe Härte (zwischen

Talk und Flussspath), Undurchsichtigkeit und eine weifse oder doch lichte metallische Farbe charakterisirt sind. Eine vollkommen scharfe Grenze zwischen Glanzen und Kiesen (s. d.) ist nicht gut zu ziehen. Im Allgemeinen sind die Glanze an ihrem elektro-negativen Bestandtheil ärmer als die Kiese, stehen also hierdurch — so wie durch andere Eigenschaften — den gediegenen Metallen näher als letztere. *Th. S.*

Glanzblende, hexaedrische Glanzblende sind ältere Namen für Manganglanz (s. d.). *Th. S.*

Glanzeisenstein, ein nierenförmiger Eisenglanz von schuppig strahliger bis faseriger Zusammensetzung. Findet sich mit anderen Eisenerzen bei Siegen, Tilkerode am Harz u. s. w. *Th. S.*

Glanzkobalt (Kobaltglanz — Cobalt gris — Bright white Cobalt). Nach Stromeyer's Analyse besteht der Glanzkobalt von Skutterud in Norwegen aus 20,08 Schwefel, 43,46 Arsenik, 33,10 Kobalt, 3,23 Eisen, welche Zusammensetzung zur Formel $CoS_2 + CoAs$ führt. Ein geringer Theil des Kobalts ist darin durch Eisen ersetzt. Nach Berthier[1]) verwandelt er sich beim Erhitzen unter Luftabschluss ziemlich leicht in $CoS + CoAs$, indem er 32 Proc. Schwefelarsenik (AsS, Realgar) einbüfst. Bei stärkerem Erhitzen wird aus diesem Rückstande hauptsächlich Schwefel verflüchtigt, und es bleibt endlich Co_2As übrig, welches noch etwa 5 — 6 Proc. Schwefel enthält. Wäre der Glanzkobalt nicht eisenhaltig, so würde wahrscheinlich schwefelfreies Co_2As zurückbleiben. In erhitzter Salpetersäure löst sich derselbe unter Abscheidung von arseniger Säure auf. Sein abgeröstetes Pulver giebt vor dem Löthrohre (mit Borax und Phosphorsalz) nur die blaue Farbe des Kobalts, indem die Menge des Eisens zu gering ist, um — selbst in der heifsen Perle — eine grünliche Nüançe hervorzubringen. — Der Glanzkobalt hat eine röthlich silberweifse Farbe (ähnlich metallischem Wismuth), dabei aber einen graulich schwarzen Strich. Härte zwischen Apatit und Feldspath. Specif. Gew. = 6,1 — 6,3. Seine Krystallform ist tesseral. Am häufigsten findet er sich in Oktaedern oder Würfeln mit untergeordneten Pentagondodekaeder-Flächen. Hinsichtlich gewisser Beziehungen zwischen der Krystallform des Glanzkobaltes und seiner Zusammensetzung sehe man Kobalt-Arsenikkies. — Ist bisher niemals auf Gängen, sondern nur als accessorischer Gemengtheil des Gneuses und Glimmerschiefers (oder doch denselben untergeordneter Gesteine) angetroffen worden; so z. B. zu Skutterud und Snarum (in den Kirchspielen Modum und Snarum) in Norwegen, Tunaberg, Riddarhyttan und Vena in Schweden u. s. w. Er findet sich hier in einzelnen Krystallen und gröfseren krystallinischen Partien eingesprengt. Die mit Glanzkobalt impregnirten Gneus- und Glimmerschiefer-Massen bilden lagerförmige Zonen (Fallbänder). *Th. S.*

Glanzkohle s. Anthracit. Bd. I. S. 414.

Glanzmangan, Glanzmanganerz, s. Manganit.

Glanzrufs s. Kohle und Rufs.

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. T. LXII.; Erdmann's u. Marchand's Journ. für pr. Chem. Bd. X. S, 15.

Glas. Geschichte. Die Erfindung des Glases verliert sich in die urälteste Geschichte, höchst wahrscheinlich in die der Aegypter. Sie wird zwar nach den bekannten Anekdoten des Plinius gewöhnlich den Phöniziern zugeschrieben; Kaufleute dieser Nation — so erzählt Plinius — landeten an dem sandigen Ufer des Flusses Belus, und stellten ihre Kochgeschirre, während sie sich lagerten, auf Sodastücke, womit ihre Schiffe befrachtet waren. Sie bemerkten zu ihrem Erstaunen, dass diese durch die Hitze des Feuers mit dem Sande des Bodens zu Glas — zusammenflossen. Diese Erzählung hat indessen keine historische Glaubwürdigkeit und gehört in's Bereich der Fabel, da es ihr nicht nur an innerer Wahrscheinlichkeit gebricht, sondern auch nach alten historischen Nachrichten bereits Gefäfse von reinem und gefärbtem Glase in ägyptischen Bauwerken gefunden wurden, welche viel älter sind, als die Periode, in welcher die Kunst, Glas zu machen, in Phönicien heimisch wurde. Wahrscheinlich sind sie vermittelst ihres Seehandels bei der ägyptischen Glasfabrikation betheiligt gewesen, und haben den Vertrieb dieser Waaren besorgt, welche damals in höchster Vollkommenheit in Theben gemacht wurden. — Strabo und noch ausführlicher Plinius erwähnen mit Bestimmtheit der Glashütten in Sidon und Alexandrien. Seine Nachrichten sind besonders darum interessant, weil sie auf's Klarste nachweisen, dass man das Glas damals nicht nur in seiner eigenthümlichen Weise zu bearbeiten, d. i. zu blasen, sondern auch zu schneiden, zu färben und zu vergolden verstand. Schon zur Zeit des Plinius fing man an, die Glasfabrikation nach Spanien und Gallien zu verpflanzen.

Obgleich das Glas mit seiner Technik im Alterthume völlig gekannt war, so ist doch die Bedeutung, die es damals hatte, sehr wesentlich verschieden von derjenigen, die es in unseren modernen Zeiten im Leben erlangt hat. Das Glas gehörte im Alterthume, wo man nicht verstand, es fabrikmäfsig und wohlfeil zu erzeugen, entschieden mehr unter die kostbaren Seltenheiten, als unter die Materialien, welche zu Gegenständen des gewöhnlichen Gebrauches dienten. Es war im Alterthume ein Gegenstand des Luxus; heut zu Tage gehört es allen Schichten der Gesellschaft und ist im Dienste der Wissenschaft von der allergröfsten Bedeutung geworden. Es ist keine Uebertreibung, wenn man behauptet, dass die meisten Beobachtungswissenschaften, so die Astronomie und Mikroskopie, die Feldmesskunst, die Physik und die Chemie ohne die höhere Ausbildung der Glasfabrikation unmöglich geblieben wären. Diese höhere Ausbildung und besonders seine allseitigere Verbreitung durch wohlfeile Darstellung datirt erst von der Zeit, als die Glasfabrikation von ihrer ursprünglichen Heimath in das Abendland, insbesondere nach Venedig verpflanzt wurde (im 16. Jahrhundert), wo die noch bestehenden Hütten auf der Insel Murano lange Jahre als die einzigen dastanden und sich auf dem Höhenpunkte der Vollkommenheit erhielten. Die Venetianer kannten eine Menge von Glasarbeiten und waren Meister in der technischer Behandlungsweise dieses Stoffes, besonders in dem Fache der farbigen Gläser, von denen viele ununterbrochen in Ausübung blieben, andere verloren gingen und zum Theil (wie das Aventuringlas und die reticulirten Gläser) in der neuesten Zeit erst mit grofser Mühe wieder aufgefunden worden sind. Die Glasfabrikation verbreitete sich langsam zuerst nach Böhmen, dessen Glashütten für die Neuzeit dasjenige sind, was die venetianischen für das Mittelalter waren; dann nach Frankreich, von da nach England, wo

1557 (zu London), und noch später nach Schweden, wo 1641 die erste Glashütte angelegt wurde. — Die Glasfabrikation ist bereits Gegenstand der älteren technischen Literatur. Schon im Anfange des 17. Jahrhunderts legte der Priester Antonio Neri aus Florenz seine in Italien und den Niederlanden gesammelten Erfahrungen in seiner Schrift *de arte vitriaria* nieder. Dieses Werk ist im Jahre 1679 von Johann Kunkel seiner *ars vitriaria* zum Grunde gelegt und 1681 von dem englischen Arzte Christoph Merret neu herausgegeben und mit eigenen Beobachtungen vermehrt worden. Alle diese Werke enthalten zahlreiche Vorschriften und Beschreibungen, aber noch keine theoretischen Aufschlüsse über die Natur des Glases. Diese verdankt man erst der neueren Chemie, und insbesondere den Forschungen von Berzelius über die Natur der Kieselerde.

Begriff und allgemeine Eigenschaften des Glases. Was man Glas nennt, ist ein Product, welches in der Glühhitze durch Zusammenschmelzen von Kieselerde (in einigen wenigen Fällen auch der Borsäure) mit verschiedenen, salzfähigen Basen, nämlich Kali, Natron, Kalk, Bittererde, Baryt, Thonerde, so wie den Oxyden des Bleies, Zinns, Eisens und Mangans erzeugt wird. Dieses Product erstarrt nach vollkommener Schmelzung und nach dem Erkalten zu einer Masse, welche in der Mehrzahl der Fälle vollkommen durchsichtig (eigentliche Gläser), in wenigen Fällen undurchsichtig (Email oder Schmelzgläser) ist; es erscheint je nach seinen Bestandtheilen bald farblos, bald verschiedenartig gefärbt, und vereinigt mit einer ziemlich beträchtlichen Härte die Eigenschaft, nicht nur den zerstörenden Einflüssen von Luft und Wasser, sondern auch den stärkeren chemischen Agentien, z. B. den Säuren und Alkalien zu widerstehen. Die Eigenschaft der Durchsichtigkeit und der chemischen Beständigkeit sind es insbesondere, welche dem Glase eine so überaus hohe kulturgeschichtliche Bedeutung geben durch die Rolle, die sie ihm in dem praktischen Leben und in der Wissenschaft anweisen. Als Schattenseite muss indessen die von dem Glase unzertrennliche Sprödigkeit und Zerbrechlichkeit angesehen werden.

Die Kieselerde ist bekanntlich in der Glühhitze eine so starke Säure, dass sie die übrigen Mineralsäuren, womit die genannten Salzbasen in der Regel verbunden vorkommen, mit Leichtigkeit verdrängt, wobei sie durch die Flüchtigkeit derselben und ihre eigene Feuerbeständigkeit wesentlich unterstützt wird. Die Gläser sind mithin wirkliche kieselsaure Salze und durch Kunst erzeugte ähnliche Verbindungen, wie die in der Natur so häufig vorkommenden Silicate; aber mit dem grofsen und überaus bedeutungsvollen Unterschiede, dass ihnen jede krystallinische Beschaffenheit fremd, dagegen der amorphe Zustand eigenthümlich ist und ausdrücklich zu ihrem Begriffe gehört. Wenn mithin auch ein Glas und ein natürliches Silicat von gleicher Elementarzusammensetzung seyn können, so ist der Unterschied zwischen beiden doch immer noch so grofs, wie der Unterschied zwischen geschmolzenem und krystallisirtem Zucker.

Da die Kieselerde stehender Bestandtheil aller Glasarten ist, aber die Basen, welche mit ihr darin verbunden sind, sehr bedeutend der Auswahl und der Menge nach wechseln; so ist es begreiflich, dass der unterscheidende Charakter jedes Glases von den Basen abhängt, aus welchen es dargestellt ist. Es ist darum von Wichtigkeit, die Ei-

genschaften der Gläser kennen zu lernen, welche diese Basen bilden, wenn sie einzeln mit der Kieselerde zusammengeschmolzen werden.

Die Verbindungen der Kieselerde mit den einzelnen Salzbasen sind im Allgemeinen nicht hinreichend chemisch beständig. Fast alle kieselsauren Alkalien werden von Wasser stark angegriffen, einige völlig aufgelöst und widerstehen den Säuren gar nicht, oder schlecht. Dies ist auch, obgleich in geringerem Grade bei den Oxyden der schweren Metalle, insbesondere der Bleioxyde der Fall; in noch geringerem Grade gilt dies von den kieselsauren Erden, z. B. dem Kalke und der Bittererde. Unter die beständigste gehört die kieselsaure Thonerde. Ungefähr nach derselben Reihenfolge sind die einfachen Silicate in Bezug auf ihren Schmelzpunkt verschieden, die Alkalien und das Blei an der Spitze, und immer weniger geneigt, nach dem Erkalten den amorphen Zustand zu bewahren. — Alle diese Basen vermögen sich in vielfachen Verhältnissen mit der Kieselerde zu verbinden und die entstandenen Verbindungen widerstehen um so besser der Auflösung und chemischen Agentien, je mehr Kieselerde sie enthalten. In demselben Verhältniss steigt aber auch ihre Strengflüssigkeit.

Die Erfahrung hat nun die wichtige Thatsache kennen gelehrt, dass die nachtheiligen und entgegengesetzten Eigenschaften der ersten und letzten Abtheilung gröſstentheils ausgeglichen werden, wenn man ein Alkali und eine Erde, oder das Oxyd eines schweren Metalls zugleich mit der Kieselerde zusammenschmilzt. Es entsteht alsdann ein Product, welches wenig geneigt ist, seinen amorphen Zustand zu verlieren, dabei chemisch ungleich beständiger ist, und doch dabei einen mittleren Schmelzpunkt hat, welcher die Darstellung und Verarbeitung mit Sicherheit zulässt. In der That sind alle Gläser, so weit sie Gegenstand der Glasfabrikation und von praktischem Interesse sind, solche zusammengesetzte Silicate mit wenigstens zwei Basen, deren Eigenschaften und Brauchbarkeit zunächst in dieser Zusammengesetztheit beruht; sie gehört also ebenso wesentlich zum Begriffe des Glases, als der Amorphismus. Es spiegeln sich indessen in einem zusammengesetzten Glase die Eigenschaften der einzelnen Silicate stets mehr oder weniger ab, und es werden folglich Natur und Charakter des Glases von der Wahl der dazu verwendeten Basen bedingt seyn. Die Kenntniss von der Wirkung der einzelnen Salzbasen ist mithin für den Glasmacher eine Sache von hoher Wichtigkeit. Die Erfahrung lehrt darüber Folgendes:

Die Alkalien machen das Glas leicht flüssig und weich, am meisten das Natron. Das Natron erzeugt einen höheren Glanz, aber zugleich einen sehr bemerklichen Stich in's Blaugrüne; das Kali etwas weniger Glanz, und gar keine Färbung.

Der Kalk giebt dem Glase eine viel gröſsere Härte, viel mehr Beständigkeit, auch etwas mehr Glanz als die Alkalien; er vermindert dagegen um ein Bemerkliches die Leichtflüssigkeit. Noch mehr die Bittererde, welche sich dem Kalke sonst gleich verhält. Keins von beiden, eben so wenig als

die Thonerde, ertheilt dem Glase eine Färbung. Diese letztere macht das Glas mehr, als ein anderer Bestandtheil strengflüssig.

Das Bleioxyd hat bei weitem die auffallendste Wirkung unter den häufigeren Bestandtheilen des Glases. Es ertheilt dem Glase eine bedeutende Leichtflüssigkeit, eine groſse Weichheit (Schleifbarkeit) und

ausgezeichnete optische Eigenschaften, nämlich einen hohen Glanz und ein eben so hohes Lichtbrechungsvermögen. Die mit Blei geschmolzenen Gläser besitzen, wenn nicht gerade völlige Farblosigkeit, doch einen gelblichen Ton von so schwacher Intensität, dass diese Farbe unter den gewöhnlichen Umständen verschwindet. Dieselben Eigenschaften, aber in geringerem Grade, zeigt der Baryt.

Die schweren Metalloxyde, welche in der Glasfabrikation sonst noch vorkommen, zeichnen sich im Allgemeinen dadurch aus, dass sie das Glas leichtflüssig machen, und ihm eine je nach ihrer Art verschiedene, aber in der Regel sehr intensive Färbung ertheilen. Bei den meisten, z. B. bei dem Gold, Silber, Kupfer, Kobalt, Antimon etc. ist diese letztere Eigenschaft so stark entwickelt, dass sie für das Glas die Rolle der Farbstoffe spielen, wovon weiter unten bei dem farbigen Glase die Rede seyn wird. Nur das Eisen und Mangan spielen schon in der gewöhnlichen Glasfabrikation eine Rolle. Beide erhöhen die Leichtflüssigkeit, haben aber wenig Einfluss auf die optischen Eigenschaften. Das Eisenoxydul erzeugt in dem Glase eine ziemlich intensiv laubgrüne Farbe; die des Eisenoxyds ist ein braunes Roth, welches für entsprechende Gewichtsmengen viel weniger intensiv ist.

Man sieht aus diesem Verhalten, dass drei Eigenschaften des Glases, das Lichtbrechungsvermögen, die Dichtigkeit und die Härte von einander abhängig sind, und zwar so, dass die Härte abnimmt, wenn die beiden anderen in gleichem Verhältniss zunehmen. Die gröfste Dichtigkeit besitzen die Bleigläser, sie geht von 2,80 bis 3,60, während sie bei den nicht bleihaltigen Gläsern zwischen 2,37 und 2,56 schwankt.

Der Glassatz und sein Einfluss auf die Eigenschaften des Glases.

Unter »Satz« versteht man in der Glasfabrikation die Mischung von Ingredienzien, woraus das Glas geschmolzen wird. Unter den im vorigen Abschnitte aufgezählten Basen werden, wenn man von den eigentlichen Farben abstrahirt, nur das Kali, das Natron, das Bleioxyd und der Kalk als wirkliche Ingredienzien des Satzes gebraucht. Bittererde, Thonerde, Eisenoxydul und Eisenoxyd werden dem Satze niemals ausdrücklich, oder als eigentliches Ingredienz hinzugefügt und bilden nur darum einen Bestandtheil fast aller Gläser, weil sie als zufällige Beimengungen oder Verunreinigungen hineingerathen. Dies gilt selbst noch von denjenigen Gläsern, bei welchen z. B. Thonerde und Eisenoxyd einen bedeutenden Bestandtheil ausmachen, so bei dem gemeinen Flaschenglas, welches aus sehr unreinen Materialien zusammengeschmolzen wird.

Die praktische Bestimmung eines Glases, je nachdem es also zum gemeinen Gebrauch oder zu Prunkgefäfsen, zu Fenster- oder Spiegelscheiben, zu geschliffenen Waaren oder zu optischen Zwecken dienen soll, muss entscheiden, auf welche Beschaffenheit vorwiegend hingearbeitet werden, und mithin, welche Ingredienzien man zufügen, hinweglassen, und welchen man ein Uebergewicht geben muss. Sie entscheidet endlich, in welchen Fällen die Ingredienzien ganz rein, oder annähernd rein, oder in natürlichem Zustande verwendet werden müssen.

Insofern das Glas stets eine bestimmte vollkommene chemische Verbindung, oder wenigstens immer ein Gemenge von wahren chemischen Verbindungen ist, und folglich nie einen seiner binären Bestandtheile in freiem Zustande enthält; insofern es auf der anderen Seite nur ein ein-

ziges Mischungsverhältniss des Glases geben kann, welches seinem Zwecke am besten entspricht, so sollte man denken, dass für Glas von einer bestimmten Sorte, auch immer die nämlichen Basen und in dem Gewichtsverhältnisse zusammengeschmolzen würden, welches der geeignetsten Zusammensetzung entspricht. Man sollte also erwarten, dass der Satz einer jeden Glassorte nach stöchiometrischen Regeln gemischt würde. Daran ist übrigens in der Praxis nicht zu denken; man verfährt dabei nach empirischen Recepten, welche meistens noch aus den Zeiten herstammen, in welchen man von Stöchiometrie und Aequivalenten keine Ahnung hatte, aber nichts destoweniger im Stande war, vollkommene Gläser mit bestimmten Eigenschaften mit Sicherheit zu erzeugen. Die Glasfabrikation lässt sich in dieser Hinsicht mit vielen metallurgischen Processen vergleichen, welche zum Theil Jahrhunderte vor dem Bekanntwerden ihrer theoretischen Grundlage durch bloſsen empirischen Takt erfunden, und zu einer merkwürdigen Vollkommenheit ausgebildet wurden. Man muss nämlich zuerst in Betracht ziehen, dass es für eine bestimmte Glassorte nicht darauf ankommt, unabänderlich eine einzige gegebene Zusammensetzung zu erreichen; sondern dass im Gegentheil, wenn nur gewisse Grenzen nicht überschritten werden, die Gläser einer und derselben Gattung in ihrer Zusammensetzung vielfach abweichen können, ohne dass sie deswegen aufhören, den praktischen Anforderungen zu entsprechen. So kommt es denn, dass die gleichnamigen Producte verschiedener Glashütten fast nie oder nur zufällig gleich zusammengesetzt sind; man wird aber stets finden, dass sie in den Hauptcharakterzügen mit einander übereinkommen. Der hier angedeutete Spielraum ist um so gröſser, weil das Vermögen der verschiedenen Basen, sich einander in ihren Verbindungen zu vertreten, hier eine bedeutende Rolle spielt. Viel auffallender möchte es erscheinen, dass bei dem Glashüttenbetrieb, wo man, wie gesagt, nach Vorschriften arbeitet, welche ganz und gar empirisch sind und weder auf Regel noch Berechnung beruhen — dennoch ein Product erhält, welches als vollkommene Verbindung und nach bestimmten stöchiometrischen Gesetzen zusammengesetzt erscheint. Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich durch mehrere Umstände, welche eine Ausgleichung bewirken.

Hieher gehört die Eigenschaft der Kieselerde, sich mit einer und derselben Basis in mannigfachen Verhältnissen verbinden zu können, welche um so streng flüssiger sind, je mehr die Kieselerde überwiegt und umgekehrt; so kennt man ein einfach-, ein dreifach-, ein drittehalb kieselsaures Natron; die Verbindung von 1 Aequivalent Natron mit 9 Aequivalenten Kieselerde kann noch im Gebläsefeuer geschmolzen werden, die Verbindung mit 15 Aequivalenten Kieselerde widersteht dagegen den technisch erreichbaren Hitzgraden. Ist daher ein Satz zu reich an Kieselerde, so kann dieses durch eine gesteigerte Hitze ausgeglichen werden.

Ferner vermögen sich die einfachen Silicate beinahe in allen Verhältnissen zu verbinden, oder doch zu vermischen. Wie daher auch ein Glassatz beschaffen seyn mag, so werden sich anfangs einfachere Silicate bilden, welche sich einander auflösen, durchdringen, mischen und verbinden, kurz, so lange auf einander einwirken, bis es zu einer bestimmten Gesammtverbindung gekommen ist, welche unter den gegebenen Umständen bestehen kann.

Die dritte und wohl die wesentlichste Ursache, wodurch eine Aus-

gleichung stöchiometrisch fehlerhafter Verhältnisse bewirkt wird, ist die Thatsache, dass die Alkalien, besonders im ätzenden Zustande als Chlormetalle und als kohlensaure Salze nichts weniger, als wirklich feuerbeständig sind. Ihre Flüchtigkeit ist vielmehr so grofs, dass sich ein bedeutender Verlust herausstellt, wenn man den Alkaligehalt des erzeugten Glases mit demjenigen des dazu verwendeten Satzes vergleicht. Ein Ueberschuss von Basis wird also leicht durch Verflüchtigung beseitigt; die Erfahrung lehrt aber auch, dass die Bestandtheile der Umgebung, also der thönernen Gefäfse und des schmelzenden Glases in einander übergehen, dass das Glas Kieselerde und Thon aufnimmt, und von seinen eigenen Basen abgiebt.

Enthält ein Glassatz seine Basen in dem Zustande von Salzen, welche unter den gegebenen Umständen nur schwierig oder gar nicht von der Kieselerde zersetzt werden, so scheiden sich diese — oder der Ueberschuss derselben — an der Oberfläche des Glases, als Glasgalle ab. In der Praxis sind es besonders die schwefel- und salzsauren Salze der Alkalien, welche die Glasgalle bilden.

Die Begriffe, auf denen die Glasfabrikation ursprünglich fufste, waren ganz und gar verschieden von denjenigen, welche ihnen die gegenwärtige Wissenschaft unterstellt. Man scheint damit ursprünglich nur eine Nachahmung des Bergkrystalls, gleichsam eine technische Darstellung dieses Minerals, oder einer Masse bezweckt zu haben, welche die Eigenschaften desselben theilt. Man betrachtete nur die Kieselerde als den wahren Bestandtheil des Glases, und die Erden und Alkalien nur als Zusätze, welche lediglich dazu dienten, dieses in jedem Ofenfeuer vollkommen unschmelzbare Material in Fluss zu bringen. Die gewöhnlichen Glasmacher nennen darum noch heut zu Tage die Basen schlechtweg Flussmittel, indem sie die empirische Wirkung derselben festhalten; denn sie wissen sehr gut, dass durch Vermehrung der Basen die Strengflüssigkeit und der Brennstoffverbrauch vermindert wird; sie wissen aber auch auf der anderen Seite, dass durch Vermehrung der Flussmittel, das Glas leichter angegriffen wird, und an Haltbarkeit verliert. Diese beiden Rücksichten, so wie die jedesmalige Bestimmung des Glases sind die nächsten Motive, welche den Glasmacher bei der Mischung des Satzes leiten.

Die technische Darstellung und Verarbeitung des Glases sind in so hohem Grade von einigen hervorstehenden Eigenschaften desselben abhängig, dass die Beschreibung dieser Operationen, ohne vorhergegangene Erörterung derselben nicht wohl verstanden werden kann. Sie betreffen hauptsächlich sein Verhalten im Feuer.

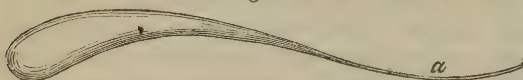
Bei der höchsten Temperatur, welche in den Glasöfen hervorgebracht wird, ist das Glas dünnflüssig, wie Syrup. Auf diesem Grade von Dünnflüssigkeit beruht die mechanische Reinigung des Glases, weil sie es möglich macht, dass sich die Unreinigkeiten und dasjenige, was nicht in das Glas eingeht, abscheiden, dass also die Gasblasen und die leichteren Theile an die Oberfläche steigen, und die schwereren sich zu Boden setzen. Auf dieser Flüssigkeit beruht ferner das Giefsen des Glases. — Bei der Temperatur der lebhaften Rothglühhitze ist das Glas eine zähflüssige dicke Masse, ungefähr wie Terpenthin, welche sich durch ihre aufserordentliche Dehnbarkeit auszeichnnt. Sie lässt sich in die allerfeinsten Fäden von beliebiger Länge ausziehen, und beinahe so dünn, wie Seifenblasen auftreiben, so dass Fäden und Blätter entstehen,

welche selbst nach dem Erkalten so geschmeidig und biegsam, wie ein Haar oder das feinste Papier sind. Zwei Stücke Glas lassen sich in dem Zustande der Zähflüssigkeit durch bloſses Aneinanderdrücken zu einem einzigen vollkommen vereinigen. Die mechanische Verarbeitung des Glases (das Gieſsen und Schleifen abgerechnet) würden ohne diese beiden Eigenschaften gänzlich unmöglich seyn.

Eine höchst wichtige Rücksicht ist die Sprödigkeit des erkalteten Glases. Wenn geschmolzenes Glas erstarrt, so wird die Oberfläche eher erkalten und fest werden, als das Innere. Während sich also die Oberfläche zusammenzieht, so ist das darunter Liegende noch nicht in diesem Bestreben begriffen, und umgekehrt, wenn das Innere fest wird, und sich zusammenzieht, so sind die äuſseren Schichten nicht mehr in dem Zustande, um nachgeben zu können. Die kleinsten Theilchen des Glases verbleiben daher nach dem Erkalten in einer gezwungenen Lage, in einer gewissen Spannung der äuſseren Schichten gegen die inneren. Dieser Zwang ist natürlich um so gröſser, je rascher die Erkaltung, und je bedeutender die Masse des Glases. Es erklärt sich daraus, warum dünne Fäden und Blätter, bei welchen die inneren und äuſseren Schichten, so gut wie gleichzeitig starr werden, selbst bei raschem Erkalten einen hohen Grad von Elasticität und Biegsamkeit besitzen, und warum umgekehrt, Gegenstände von einiger Masse oder Wandstärke, wenn sie rasch erkalten, einen so hohen Grad von Sprödigkeit zeigen, wie er in keinem anderen Falle beobachtet wird. Das Gleichgewicht in der Anziehung der kleinsten Theilchen ist alsdann so sehr gestört, und ein Aufhören ihres Zusammenhanges so sehr vorbereitet, dass diese selbst durch einen unbedeutenden Anstoſs von Auſsen verwirklicht werden kann.

Wenn man z. B. einen Tropfen Glas in kaltes Wasser fallen lässt, so entstehen die durch ihre Sprödigkeit so bekannten Glasthränen Fig. 70. Schon das Abbrechen der äuſsersten Spitze bei *a* reicht hin, um jener Spannung so weit Luft zu machen, dass die ganze Masse des Tropfens in Staub zerfällt. Die Glasthränen sind in die Physik zuerst durch Chanut im Jahre 1656 eingeführt worden, obgleich sie den deutschen Glasmachern, wie man mit Sicherheit weiſs, schon im Jahre 1625 bekannt gewesen sind. Ganz ähnlich ist der Versuch mit den sogenannten Bologneserflaschen. Es sind dies sehr dickwandige und rasch abgekühlte Glaskolben. Sie zerspringen mit einem Knall durch die geringste Reibung, oder das schwache Ritzen eines scharfen Sandkornes oder Feuersteinsplitters, wenn dieser darin geschüttelt wird. Ganz ähnliche Eigenschaften würden die meisten Glasgeräthe, z. B. die Flaschen und Trinkgläser besitzen, und folglich unbrauchbar seyn, wenn man sie ohne Weiteres an der Luft erkalten lieſse. In der Glasfabrikation sind deshalb eigenthümliche Maaſsregeln üblich, um diesem Uebelstande zu begegnen. Man pflegt nämlich die gefertigten Glaswaaren in einem Ofen einzusetzen, welcher so weit erhitzt ist als möglich, ohne dass das Glas erweicht und seine Form verliert. Der Ofen wird alsdann geschlossen und stehen gelassen, bis er allmälig auf die gewöhnliche Temperatur erkaltet ist, was gewöhnlich einige Tage dauert. Durch

Fig. 70.



diese Operation, welche das »Kühlen« heifst, wird dem Glase zwar die Sprödigkeit keineswegs gänzlich benommen, sie wird aber doch so weit herabgestimmt, dass die Waaren für den gewöhnlichen Gebrauch dienen können. Es scheint, als ob die Sprödigkeit des Glases, welche ihm eigenthümlich ist und in seiner Natur liegt [1]), auch zum Theil in seinem Amorphismus beruht. Das Glas hat allerdings das Bestreben, beim Erkalten, beim Starrwerden, Krystallform anzunehmen; allein bei der grofsen Zähflüssigkeit fehlt es den kleinsten Theilchen an Zeit, sich nach regelmäfsigen Richtungen zu ordnen, und sie bleiben gezwungen, in ihrer zufälligen Lage zu verharren. Nur wenn der Uebergang vom weichen in den starren Zustand sehr bedeutend verlangsamt wird, kann sich die Krystallinität entwickeln. Dadurch ist aber dem Process des Kühlens eine unüberschreitbare Grenze gegeben, wenn das Glas nicht in diesen Zustand treten soll, welcher in der Kunstsprache sehr richtig und sehr bezeichnend die »Entglasung« genannt wird. Auch bei der Verarbeitung beim Blasen fällt das Glas zuweilen in diesen Zustand, wenn es zu oft in dem Feuer erweicht wird. Mit der Entglasung tritt eine gänzliche Umgestaltung der Eigenschaften des Glases ein: es verliert die Durchsichtigkeit und die spiegelnde Oberfläche; es wird rauh und undurchsichtig, indem es ein kleinfaseriges Gefüge annimmt, es wird beträchtlich strengflüssiger, viel unempfindlicher gegen Temperaturwechsel und verliert viel von seiner Sprödigkeit. Die Erzeugung des sog. Reaumur'schen Porzellans ist nichts, als eine absichtliche Entglasung von fertigen Glaswaaren, welche von Reaumur im Jahre 1727 erfunden wurde. Er setzte Glasgeräthe in einen Tiegel ein, füllte den freien Raum in und um das Glas mit einer Mischung von gebranntem Gyps und feinem Sande aus, und setzte das Ganze mit einem Brand in einen Fayenceofen ein. Nach dem Erkalten hatte die Probe die beschriebene Beschaffenheit. Sie war nur noch durchscheinend und der Bruch nicht mehr muschelig, sondern flach und die Bruchflächen seidenglänzend und faserig. In der Mitte bleibt gewöhnlich eine Schichte unveränderten, durchsichtigen Glases, auf welcher jene Fasern senkrecht stehen. In einem von Darcet aus Flaschenglas dargestellten Reaumur'schen Porzellan fand Dumas 52,0 Kieselerde, 2,0 Kali, 27,4 Kalk, 12,0 Thonerde und 6,6 Eisen- und Manganoxyd. Diese Zusammensetzung ist von der der Flaschengläser überhaupt nicht besonders verschieden, nur ist der Kaligehalt niedriger, als gewöhnlich.

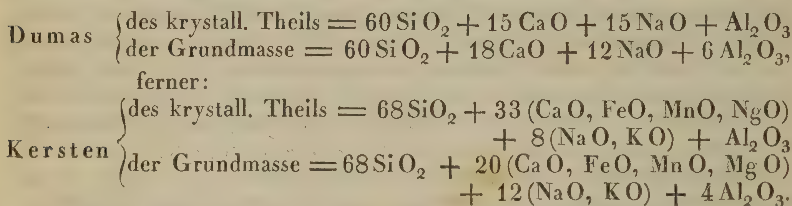
Viel bestimmtere Schlüsse lassen sich ziehen, wenn die chemische Zerlegung unter Umständen angewandt wird, welche der Krystallinität Gelegenheit geben, sich freier und vollständiger zu entwickeln. So geschieht es oft, wenn gröfsere Glasmassen in den Schmelzgefäfsen langsam erkalten, dass undurchsichtige Krystalle sich in der durchsichtig bleibenden glasigen Grundmasse entwickeln, und mechanisch von der letzteren getrennt werden können. Dumas hat eine vergleichende Analyse (des krystallinischen Theiles und der Grundmasse) einer Probe aus der polytechnischen Schule in Paris, ebenso Kersten von einer Probe aus einer Glashütte im Plauen'schen Grunde angestellt.

---

[1]) Die Erzählung von einem Becher aus hämmerbarem Glase, welche sich irgend wo bei einem Schriftsteller des Alterthums findet, ist entweder eine Fabel oder beruht auf einer irrigen oder falsch übersetzten Ausdrucksweise.

	Kersten				Dumas			
	im krystallisirten Theil		in der Grundmasse		im krystallisirten Theil		in der Grundmasse	
		Sauerstoff		Sauerstoff		Sauerstoff		Sauerstoff
Kieselerde .	58,8	30,54	60,39	31,40	68,2	35,46	64,7	33,64
Thonerde . .	3,3	1,54	6,10	2,84	4,9	2,28	3,5	1,63
Kalk . . .	20,2	5,77	13,40	3,83	12,0	3,43	12,0	3,43
Eisenoxydul .	3,5	0,80	3,10	0,70	—			
Manganoxydul	4,2	0,93	2,20	0,49	—			
Bittererde .	0,5	0,19	0,40	0,15	—			
Kali	2,7	0,45	14,41	3,05	—			
Natron . .	5,5	1,40			14,9	3,81	19,8	5,06

Die nächsten empirischen Formeln, welche die obigen Zusammensetzungen wiedergeben, sind:



Dumas: des krystall. Theils $= 60\,SiO_2 + 15\,CaO + 15\,NaO + Al_2O_3$
der Grundmasse $= 60\,SiO_2 + 18\,CaO + 12\,NaO + 6\,Al_2O_3$,

ferner:

Kersten: des krystall. Theils $= 68\,SiO_2 + 33\,(CaO, FeO, MnO, NgO) + 8\,(NaO, KO) + Al_2O_3$
der Grundmasse $= 68\,SiO_2 + 20\,(CaO, FeO, MnO, MgO) + 12\,(NaO, KO) + 4\,Al_2O_3$.

Hieraus erhellt, dass die Entglasung in diesen Fällen nicht blofs ein physikalisches Phänomen ist, nicht auf einem einfachen Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand, sondern auf der Ausscheidung einer bestimmten krystallinischen Verbindung aus der amorphen Gesammtverbindung beruht.

Das Reaumur'sche Porzellan hat übrigens nicht viel Eingang gefunden, und wird unseres Wissens nirgends fabrikmäfsig verfertigt, offenbar wegen der Concurrenz mit dem eigentlichen Porzellan und ähnlichen Töpferwaaren, welche viel zweckentsprechender und bedeutend wohlfeiler sind.

Die übliche Unterscheidung der verschiedenen Glassorten gründet sich nicht sowohl auf ihre Natur, oder eine bestimmte Eigenschaft, als vielmehr auf die technische Bestimmung der daraus gefertigten Waaren. Da übrigens diese Bestimmung ihrerseits auf bestimmten Eigenschaften beruht, und diese Eigenschaften wieder von dem chemischen Bestand abhängen, so findet doch im Allgemeinen, wenn auch nicht in allen einzelnen Fällen, ein Zusammenhang zwischen dem chemischen Bestande und der praktischen Unterscheidung der einzelnen Sorten statt. Diese lassen sich in zwei Hauptgruppen trennen, nämlich in Glassorten, welche ohne, und in Glassorten, welche mit Bleioxyd geschmolzen werden: man unterscheidet also

I. Bleifreie Gläser. Dahin gehören: das Hohlglas, Fensterglas und Spiegelglas. Unter der generellen Benennung »Hohlglas« pflegt man alle diejenigen Glassorten zusammenzufassen, welche zu Geräthen und Gegenständen des Hausgebrauchs verarbeitet werden. In diese Abtheilung gehören Waaren von den verschiedensten Qualitäten und allen Abstufungen der Reinheit der Masse, nämlich die folgenden: 1. das gemeine Flaschenglas, woraus die gemeinen dunkelgrünen oder dunkelgelben Weinflaschen verfertigt werden; 2. das halbweifse Glas, wie es z. B. zu Arzneiflaschen gebraucht wird; 3. das weifse Hohlglas und 4. das böhmische Schleifglas. Die drei letzten Sorten unterscheiden sich hauptsächlich durch gröfseren oder geringeren Gehalt von Eisen. Das böhmische Schleifglas ist davon frei Alle drei bestehen im Wesentlichen aus Kieselerde, Kalk und Alkali. Bei dem böhmischen Schleifglas muss dieses nothwendig Kali, bei den anderen kann es Natron oder Natron und Kali zugleich seyn.

Das Fensterglas und Spiegelglas sind chemisch nicht wesentlich von den feineren Sorten des Hohlglases verschieden. Das Fensterglas schliefst sich an die geringeren, das Spiegelglas an die besseren Sorten an.

II. Bleihaltige Gläser. Dahin rechnet man: das Krystallglas, Flintglas oder optische Glas, den Strass und den Email oder Schmelz. Die drei ersten sind durchsichtige farblose Gläser mit einem nach der angegebenen Ordnung wachsenden Bleigehalt. Der Krystall ist die Masse, welche neben dem böhmischen feinen Glas zu den sog. Schleifwaaren dient; das Flintglas ist die Masse für die optischen Gläser und der Strafs die Masse, welche zur Nachahmung der Edelsteine dient, und zu diesem Zwecke verschiedenartig gefärbt wird. Der Email oder Schmelz ist eine Glasmasse, welche absichtlich mit »Zinn oder Antimonoxyd« undurchsichtig gemacht wird, und sich durch diesen Charakter von allen übrigen Gläsern unterscheidet.

Diese Eintheilung ist keinesweges allgemein gültig. So wird in Gegenden, wo der Steinkohlenbrand herrschend ist, von den im Obigen unter Hohlglas begriffenen Sorten eigentlich nur das gemeine Flaschenglas gefertigt, während die gewöhnlichen Glasgeräthe, auch die ungeschliffenen, allgemein aus Bleiglas (Flintglas der Engländer) gemacht werden.

Die Rohmaterialien.

Die Kieselerde wird dem Satz zu Glas fast immer als Sand, viel seltener als Feuerstein oder Quarz zugesetzt. Quarz und Feuerstein werden geglüht und in Wasser abgelöscht. Dadurch werden sie mürbe, und können alsdann, was unumgänglich nothwendig ist, ohne Schwierigkeit gemahlen werden. Der Sand kommt sehr selten vollständig rein in der Natur vor; er ist meistens entweder kalkhaltig oder thonig und eisenschüssig (eisenoxydhaltig), oder beides zusammen. Der Kalkgehalt bringt keinen Nachtheil, um so mehr der Eisengehalt. Bei geringen Gläsern, wie bei dem gemeinen Flaschenglas ist die dadurch hervorgebrachte Färbung gleichgültig, nicht so bei allen übrigen. In der Regel sind die Sandkörner an und für sich rein, und der eisenschüssige Thon, oder der ockerige Bestandtheil nur zwischen den Körnern abgesetzt. Es kann daher ein an und für sich untauglicher Sand durch einen einfachen Wasch- und Schlemmprocess, der nicht sehr kostspielig ist, so sehr verbessert werden, dass er selbst für die feinen und farblosen Gläser taug-

lich wird. Zuweilen findet man an Fluss- und Meeresufern Sand, der von der Natur auf ähnliche Weise gereinigt ist. Durch Salzsäure kann das Eisen vollständig aus dem Sande ausgezogen werden, doch ist diese Operation in den meisten Fällen zu kostspielig. In vielen Glashütten pflegt man den Sand, ehe er zu dem Satze verwandt wird, vorher in Flammöfen durchzuglühen. Dadurch werden etwa vorhandene organische Substanzen zerstört, der Sand vollständig trocken und so mürbe, dass er leichter von dem Flussmittel durchdrungen und aufgelöst wird.

Das Kali und das Natron werden ebenfalls in sehr verschiedener Form von den Glashütten benutzt. Für die besseren Gläser von dem halbweifsen Hohlglas aufwärts gerechnet, ist Potasche und calcinirte Soda das gewöhnliche Material. Die Soda giebt zwar ein Glas von weniger guter Farbe, kommt aber stets reiner in dem Handel vor und gewährt aufserdem den gar nicht unerheblichen Vortheil einer gröfseren Sättigungscapacität; denn 10 Gew.-Thle. kohlensaures Natron wirken in einem Glassatze eben so viel als 13 Theile reines kohlensaures Kali. — Da die Kieselerde in der Schmelzhitze nicht blos die kohlensauren, sondern auch die schwefel- und salzsauren Alkalien zersetzt, so ist in der Glasindustrie mehrfach die überaus wichtige Frage aufgeworfen worden, ob nicht eine direkte Darstellung des Glases aus Kochsalz oder Glaubersalz ausführbar wäre? In diesem Falle würden die ganzen Kosten der Umwandlung dieser beiden Salze in Soda erspart werden, eine Ersparniss, welche unter Umständen die Hälfte bis drei Fünftel des Sodapreises betragen kann. Was das Kochsalz betrifft, so ist es bekannt, dass es für sich zur Glasfabrikation nicht wohl taugt. Es wird zwar unter Mitwirkung des Wasserdampfes, welcher stets in der Flamme des Ofenfeuers vorhanden ist, in Salzsäure, welche sich verflüchtigt, und in Natron, welches sich mit der Kieselerde verbindet, zersetzt; aber diese Zersetzung ist schon merklich schwieriger, und um deswillen immer höchst unvollständig, weil das Kochsalz schon unter der Temperatur anfängt, sich zu verflüchtigen, bei welcher die Glasbildung vor sich geht. Ist gleichzeitig kohlensaures Natron zugegen, so kann das Kochsalz ohne Schwierigkeit angewandt werden. Man setzt gewöhnlich 5—6 Procent zu, doch kann dieser Zusatz, nach den praktischen Versuchen von Kirn bis auf 13 Procent gesteigert werden, wenn in dem Satze wenigstens vier Drittel so viel Kalk enthalten ist. Den besten Erfolg gab ihm das Verhältniss von 2 Thln. Kochsalz, 3 Thln. Kalk, 4 Thln. Potasche und 6 Thln. Sand. Noch schwerer, als die des Kochsalzes, ist die Zersetzung des Glaubersalzes, und man muss in diesem Falle die Wirkung der Kieselerde durch Zusatz von Kohle unterstützen, welche die Schwefelsäure reducirt. Auch das Glaubersalz ist nicht für sich, sondern nur als Zusatz zu der Soda in der Praxis anwendbar. Wenn man z. B. in einem Flammofen, wo man den Verlauf besser beobachten kann, Kochsalz oder Glaubersalz (ohne Soda, Potasche oder Kalk) mit Sand zusammenschmilzt, so bemerkt man, dass sehr rasch eine Bindung von einem Theil des Natron mit der Kieselerde stattfindet. Es bildet sich eine zusammengeballte zähe Glasmasse, welche sich selbst durch fortgesetztes Umrühren nicht mit dem übrigen Alkalisalz vermischt, und es bleibt selbst nach fortgesetzter Arbeit in gesteigerter Temperatur stets ein Theil des Salzes ungebunden, der dünnflüssig um das gebildete Glas herumfliefst. Selbst wenn man den Sandzusatz vermehrt, und besonders in dem Zeitpunkte die Masse durch einander arbeitet, wo die Schmelzung des Salzes und die Glasbildung be-

ginnt, erhält man keine gleichförmige Masse. Doch liefse sich wahrscheinlich auf diesem Wege eine taugliche Fritte erzeugen, wenn man das gebildete Glas von Zeit zu Zeit heraus nimmt, und das ungebundene Salz auf's Neue mit Sand versetzt. Was von dem Kochsalz und Glaubersalz gilt, gilt auch von dem Chlorcalium und dem schwefelsauren Kali; von dem Letzteren ist es bekannt, dass es in den käuflichen Potaschesorten $^1/_5$ bis $^1/_3$ des Gewichts beträgt. Diese Beziehungen kommen dann besonders in Frage, wenn Seifensiederfluss, Pfannenstein, natürliche Soda, Holzasche, ausgelaugte Holzasche u. s. w. angewandt werden, wie bei geringen Glassorten häufig genug geschieht.

Der Kalk ist meist in der Art anwendbar, wie er in der Natur vorkommt, als Kalkstein. Die Kalksteine zu weifsem Glas müssen möglichst frei von Eisen seyn. Es ist weder nothwendig, den Kalk vor der Anwendung zu brennen und zu löschen, noch ihn zu pulvern, er kann ohne Weiteres im natürlichen Zustande angewandt werden. Da ein Ueberschuss von Kalk nicht verflüchtigt wird, so wird er stark auf die Masse der Schmelzgefäfse einwirken; es ist darum rathsam, etwas genau zu seyn; man rechnet in der Regel $^1/_5$ Kalk vom Gewichte des Sandes. Wenn man Asche und ausgelauchte Asche u. s. w. anwendet, so ist zu berücksichtigen, dass diese schon Kalk in sehr bedeutender Quantität enthalten.

Unter den Verbindungen des Bleis ist die Mennige diejenige, welche in der Regel gebraucht wird. Bei Gläsern, die sehr farblos seyn müssen, ist zu beachten, dass die gewöhnliche Mennige fast immer etwas Kupferoxyd und Eisenoxyd enthält. Vorbereitungen der Glätte sind nicht nöthig, da sie schon im passenden Zustand in dem Handel vorkommt. Wie man leicht sieht, muss sich die Mennige, ehe sie Kieselerde aufnehmen kann, zu Bleioxyd reduciren, es wird mithin Sauerstoff frei, und dies ist ein sehr erwünschter Umstand, welcher zur Reinigung des Glases wesentlich beiträgt. Bleiglätte wird selten, noch seltener Bleiweifs, Schwefelblei und schwefelsaures Blei angewandt.

Der Schwerspath oder schwefelsaure Baryt ist vor mehreren Jahren von Pelouze empfohlen worden, jedoch ohne bleibenden Erfolg.

Es kommen in der Natur sehr viele Mineralien und mineralische Massen vor, welche die Bestandtheile des Glases in demselben oder doch einem sehr ähnlichen Verhältnisse enthalten. Sie können gleichsam als ein natürlicher Satz betrachtet, und je nach den Umständen mit oder ohne Zusatz verschmolzen werden. Dahin gehören der Basalt, Klingstein, überhaupt manche feldspathhaltige Gesteine, Laven, Lehm, Mergel u. s. w. Die folgenden Analysen mögen diese Verhältnisse näher veranschaulichen.

	Bimstein von Lipari.	Basalt vom Hasenberg.	Basalt von Aschaffenburg.	Pechstein von Meifsen.	Gemeiner Feldspath.
Kieselerde	77,5	44,5	41,8	73,0	65,52
Kali }	3,0	2,6	0,6 }	1,75	14,73
Natron }			6,2 }		Spur.
Kalk	—	9,5	11,8	1,00	0,60
Bittererde	—	2,2	6,4	—	—
Eisenoxydul	—	—	5,1	—	—
Thonerde	17,5	16,0	17,4	14,5	19,15
Eisenoxxd	1,7	20,0	8,1	1,0	—
Fluor	—	—	—	—	—
Wasser	—	2,0	2,7	8,5	—

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass jene Stoffe für bessere Gläser wegen des meist bedeutenden Eisengehaltes nicht gebraucht werden können, am wenigsten diejenigen, die gerade am häufigsten vorkommen, nämlich der Basalt, Lehm und Mergel. Mit den Basalten, welche für sich schon bei einer sehr mäfsigen Hitze schmelzen, sind neuerdings vielfache Versuche angestellt worden. Sie liefern ein zwar vollkommenes, aber durch sehr starke Färbung dunkelschwarzgrünes, fast undurchsichtiges Glas.

Hierher gehören ebenfalls gewisse Kunstproducte, wie z. B. die bei verschiedenen metallurgischen Processen fallenden Schlacken, Hohofenschlacken u. s. w. Ein nicht uninteressanter aus der Praxis entnommener Fall ist die Verfertigung von Flaschenglas in mehreren Hütten von Valencienne, aus dem Seeschlamme von Dünkirchen. Er hat eine bläulich braune Farbe und besteht nach Pelouze und Baudrimont aus

Kieselerde	43,75
Thonerde	13,82
Kohlens. Kalk	36,28
Eisenoxyd	0,36
Schwefels. Natron und Kochsalz	2,75
Organ. schwefelhalt. Substanz	1,86
Verlust (Spur von Iod.)	1,18
	100,00

Aufser diesen eigentlichen Ingredienzien des Glases werden auf den Glashütten noch Materialien anderer Art und zu einem verschiedenen Zweck gebraucht, welche man in der Praxis »Entfärbungsmittel« zu nennen pflegt, sie sind: Braunstein, Arsenik (weifser) und Salpeter. Die bereits erwähnte Mennige hat, während sie dem Glas das Blei zuführt, ebenfalls eine reinigende Wirkung. Diese beruht bei sämmtlichen Entfärbungsmitteln auf Oxydation. Die zufälligen Färbungen, welche bei den gewöhnlichen Gläsern, die eigentlich farblos seyn sollen, so schwierig zu vermeiden sind, rühren entweder von Eisenoxydul her, alsdann sind sie grün, oder von Kohle, dann sind sie schmutzig braun. Die Entfärbung des eisengrünen Glases beruht darauf, dass das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt wird. Das Letztere färbt zwar ebenfalls gelb bis rothbraun, aber diese Farbe ist für äquivalente Gewichtsmengen bei weitem weniger intensiv, als die des Oxyduls. Wenn daher Quantitäten von Eisenoxydul, welche das Glas deutlich grün machen, oxydirt werden, so entsteht eine äquivalente Gewichtsmenge Eisenoxyd, welche das Glas unmerklich gelb färbt. Diese Entfärbung ist also stets relativ. — Sehr eigenthümlich ist das Verhalten der Kohle zum Glas. Wenn in das schmelzende Glas organische Substanzen, Holz, Rufs aus der Flamme oder Kohlentheile kommen, so wird die Kohle von dem Glase aufgenommen, indem sie gleichsam zergeht, und sich so sehr zertheilt, dass man versucht wird, an eine wirkliche Auflösung zu denken. Es entsteht eine ziemlich intensive braune in's Schwarze ziehende Färbung. Prater (wenn seine Versuche anders richtig sind) erhielt durch absichtliches Zusammenschmelzen mit $1/5$ oder $1/6$ Volum Kohle ein schwarzes Glas, worin keine Kohle in pulverigem Zustande nachgewiesen werden konnte. Sie schien völlig aufgelöst, konnte aber durch Zersetzung des Glases mittelst Flusssäure oder Aetzkali abgeschieden werden. Aehnlich verhielt sich Graphit. Durch die Einwirkung der Entfärbungsmittel

wird die Kohle als Kohlenoxyd oder Kohlensäure entfernt. Vielleicht ist in vielen Fällen der färbende Stoff nicht wirklich Kohle, sondern eine durch Kohle reducirte Substanz, so z. B. Blei bei den Bleigläsern. Jedenfalls ist dieser Gegenstand nicht hinreichend untersucht. —

Der Braunstein verliert bei seiner entfärbenden Wirkung die Hälfte seines Sauerstoffs und geht als kieselsaures Manganoxydul in das Glas über. Das Manganoxydul hat eine sehr schwache, rosenrothe Farbe, welche in dem Glas um so mehr verschwindet, als immer verhältnissmäfsig wenig Braunstein erforderlich ist. Befindet sich der Braunstein im Ueberschuss, so verliert er nur ein Viertel seines Sauerstoffes, und geht als kieselsaures Manganoxyd mit intensiv violetter Farbe in das Glas. Dieser Missstand, welcher häufig eintritt, ist nur darum in der Praxis weniger störend, weil sich das violette Glas wegen seines höheren specifischen Gewichtes an den Boden der Schmelzgefäfse begiebt. Dieses ist wenigstens bei den bleifreien Gläsern der Fall; bei den bleihaltigen ist jedoch der Braunstein überflüssig, weil darin die Mennige den Dienst des Entfärbungsmittels versieht. Die Anwendung des Braunsteins, als Entfärbungsmittel, welcher darum früher Glasmacherseife hiefs, ist uralt. Schon Plinius erwähnt den Zusatz eines »lapis magnes«, als Reinigungsmittel zum Glas, welcher offenbar Braunstein ist. Albertus magnus, im 13. Jahrhundert, erwähnt in seinem Buche de mineralibus den Braunstein als Magnesia in gleicher Anwendung. Im 16. Jahrhundert gedenken Mercati in seiner Metallotheca und Cardanus in seinem Buche de subtilitate der »Manganensis«, welche zur Reinigung des Glases gebraucht werde.

Der weifse Arsenik wird nicht wie der Braunstein zu Anfang, sondern erst dann dem Glase zugesetzt, wenn es im Flusse begriffen ist. Er verliert seinen Sauerstoff und verflüchtigt sich als metallisches Arsenik. Der Salpeter hat den Nachtheil, dass er sich zu frühe zersetzt, hat dagegen den Vortheil mit dem weifsen Arsenik gemein, dass er nichts Färbendes in dem Glase hinterlässt. Sein Gehalt an Kali wird bei dem Glassatze in Rechnung gebracht.

Die Ingredienzien des Glases werden nie und nirgends für sich verschmolzen, sondern stets mit dem Zusatze von beiläufig ein Drittel fertigem Glas. Dazu dienen Abfälle von der Verarbeitung oder Scherben von Glas, welche in der Kunstsprache »Glasbrocken« heifsen. Wie zum Betrieb der Papiermühlen das Lumpensammlen gehört, so ist von Seiten der Glashütten das Einsammeln der Glasbrocken organisirt. Die eingebrachten Glasbrocken werden gewaschen, zuweilen auch gepocht, jedenfalls aber vorher genau sortirt; denn es ist durchaus unstatthaft, dass man zu dem Satze andere als Brocken von derselben Gattung, wenigstens von keiner geringeren Sorte giebt. Auf diese Weise werden nicht nur grofse Massen von Glas zu Gute gemacht, welche sonst verloren gehen würden, sondern man hat auch den Vortheil, dass der Fluss und die Bindung der Bestandtheile erleichtert wird.

In Bezug auf die Wahl des Brennstoffes ist man unter den beim Glashüttenbetrieb gegebenen Umständen einigermafsen beschränkt. Eine der ersten Bedingungen ist ein möglichst reines Feuer, welches dem Glas so wenig als möglich fremde Stoffe zuführt, und den Schmelzraum des Ofens, sowie die Schmelzgefäfse möglichst wenig beschädigt. Diesen Bedingungen kann nur durch ein Flammfeuer, also durch eine Einrichtung genügt werden, bei welcher Brennstoff und Feuerung örtlich von dem

Heizraume getrennt sind. Eine zweite nicht minder wesentliche Bedingung ist eine so hohe Temperatur, dass das Glas nicht nur vollkommen dünnflüssig geschmolzen wird, sondern auch nachher bei der Verarbeitung wieder leicht und rasch auf den geeigneten Grad von Dehnbarkeit erhitzt werden kann. Diese Bedingung erscheint um so schwieriger, wenn man bedenkt, dass das Glas nothwendig in besondere Gefäſse eingeschlossen, also höchstens von der Oberfläche aus unmittelbar erhitzt werden kann, und dass bei der Verarbeitung dem Arbeiter das Innere des Ofens durch eine offene Arbeitsöffnung zugänglich seyn muss. Mithin sind nur solche Brennstoffe brauchbar, welche eine lange, lebhafte und sehr heiſse Flamme geben. Versuchsweise hat man wohl Torf und Braunkohle gebraucht; im Allgemeinen jedoch theilen sich die Glashütten in die Anwendung der Steinkohle und des Holzes. Von der Steinkohle sind nur die Sorten brauchbar, welche sich durch eine hohe Flammbarkeit auszeichnen; sie können ausschlieſslich als Stückkohle, niemals als Gruſs oder Grubenklein angewandt werden, weil diese den Zug zu sehr hemmen, und durch das Aufbrechen und Aufräumen des Feuers zu viel Unreinigkeiten in den Ofen gebracht würden. Das Holz ist, soweit es die Preise erlauben, der Steinkohle bei weitem vorzuziehen; es giebt eine stärkere und reinere Flamme, und wegen seiner gröſseren Entzündlichkeit, weil es rascher verbrennt, eine bei weitem intensivere Hitze. Aus diesem Grunde können manche Glassorten Deutschlands und Böhmens, wo man gröſstentheils noch mit Holz feuert, in denjenigen Ländern gar nicht verfertigt werden, wo man auf die Steinkohle beschränkt ist, wie in Belgien, Frankreich und England. Auch macht man aus derselben Ursache in diesen Gegenden einen viel umfassenderen Gebrauch von dem leicht flüssigeren Bleiglas.

Unter den Hölzern sind die weichen und Nadelhölzer die geeignetsten. In keinem Falle aber kann das Holz unmittelbar verwandt werden, weil es im gewöhnlichen Zustande 15—20 Proc. hygroskopische Feuchtigkeit enthält, welche zu viel Wärme absorbiren; es ist daher allgemein üblich, das Holz vor dem Gebrauch zu darren, d. h. bis zum beginnenden Braunwerden, also bis zur gänzlichen Verflüchtigung des Wassers zu trocknen, was gewöhnlich mit der von den Glasöfen abfallenden Hitze geschieht. Ein Glasofen verzehrt ungefähr anderthalb Tausend Klafter Büchen Holz jährlich, oder 26—27000 Ctnr., womit täglich 6000 Pfund Glas geschmolzen werden. Die Asche dieses Holzes, ein Nebenproduct, welches unmittelbar und mit groſsem Vortheil könnte verwerthet werden, geht gröſstentheils verloren, indem sie ihrer Leichtigkeit wegen von der Flamme mit fortgeführt wird.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die neuerdings in dem Eisenhüttenbetrieb aufgekommene Methode der Heizung der (Puddel- etc.) Ofen mit gasförmigen Brennstoffen, auch in den Glashüttenbetrieb eingeführt wird. Das Wesen derselben besteht darin, dass in einem besonderen Ofen, dem Generator, auf dem Wege einer Verbrennung mit sehr unvollkommenen Luftzutritt, aus dem Brennstoff brennbare Gase erzeugt werden. Diese geben eine sehr reine und heiſse Flamme und gestatten eine viel vollkommenere Regulirung des Feuers, als die unmittelbare Heizung. Auf der anderen Seite gewährt die neue Methode — welche für alle Arten von Flammöfen geeignet ist — den unschätzbaren Vortheil, dass sie die Anwendbarkeit der Brennstoffe von ihrer äuſseren Beschaffenheit unabhängig machen, so dass die Abfälle von Stein- und Braunkohle, also

Grubenklein und Grufs, eben so gut zur Flammfeuerheizung dienen können, als die edelste Stückkohle. Auch sind dadurch die Nachtheile eines zu grofsen Aschengehaltes u. s. w. eliminirt.

Die Oefen.

Die Herstellung der Schmelzöfen ist mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft und sehr umständlich. Dies begreift sich leicht, wenn man bedenkt, dass ein solcher Ofen ununterbrochen Tag und Nacht arbeitet, dabei eine Hitze von beiläufig 9000° C. aushalten muss, welche in regelmäfsig wiederkehrenden, täglichen Perioden auf etwa 5000° C. fällt. Die meisten Materialien werden bei dieser Hitze nicht nur zusammenschmelzen, sondern auch durch das periodische Fallen und Steigen abwechselnd eine Ausdehnung und Zusammenziehung erfahren, welche der Festigkeit des Ofens in Kurzem Gefahr bringen muss. Man ist daher beinahe ausschliefslich bei dem feuerfesten Thon als Baumaterial stehen geblieben. Zu diesem Zweck wird der frische Thon mit so viel Cement, d. i. gebranntem und gemahlenem Thone derselben Gattung versetzt, als er irgend verträgt, ungefähr ein Drittel. Dieser Zusatz erhöht natürlich nicht die Schmelzbarkeit, verhindert aber die Schwindung im Feuer, und macht ihn dadurch, dass er ein sehr lockeres Gefüge bewirkt, geschickter, der Ausdehnung und Zusammenziehung nachzugeben. In einem Glasofen wird so lange geschmolzen, als er aushält, ohne alle Unterbrechung. Seine Dauer in der Kunstsprache, die »Campagne« genannt, ist immer sehr beschränkt, obgleich sehr verschieden, je nach der Qualität des Thones, je nach der Art des Glases, und, was damit zusammenhängt, der Temperatur, der er ausgesetzt wird. Da, wo man sehr gute, feuerfeste Thone hat, und Bleigläser fabricirt, welche viel weniger Hitze erfordern, wie z. B. in England, ist die Dauer am längsten, oft 4—5 Jahre; bei strengflüssigen Gläsern und weniger gutem Thon oft nur 18 Monate, wie auf vielen Glashütten Deutschlands. Es liegt auf der Hand, dass bei dem Aufbau eines Ofens gewöhnlicher Kalkmörtel nicht gebraucht werden kann, denn er würde als Flussmittel wirken; man verbindet vielmehr die Thonsteine, welche nicht gebrannt und nicht völlig getrocknet, sondern noch etwas weich sein müssen, mit Brei aus demselben Thon. Das Mauerwerk wird nun in dem Maafse, als es eintrocknet, durch Schlagen mit dem Bläuel immer inniger und fester verbunden, so dass der fertige Ofen in der That aus einem einzigen Stück feuerfesten Thon besteht. Je langsamer das Austrocknen der Ofenmasse von Statten geht, um so weniger werden Risse und unganze Stellen entstehen, und um so solider wird die Arbeit. Aus diesem Grunde muss man das Austrocknen allein durch die Luft bewerkstelligen, ohne Mithülfe von Hitze. Es dauert daher in der Regel einige Monate, ehe man den Ofen anfeuern kann; aber auch dieses muss höchst allmählig und steigend geschehen, so dass, von dem ersten Anzünden an gerechnet, wieder einige Wochen vergehen, bis der Ofen in volle Gluth kommt.

In einem Glasofen befinden sich stets mehre, 6, 8 bis 10 Schmelzgefäfse aufgestellt und vertheilt, welche alle derselben Hitze bedürfen-desshalb sind die Glasöfen niemals liegende Flammöfen, welche ein, seitig wirken würden, sondern stehende, d. h. der Schmelzraum liegoberhalb der Feuerungen und nicht neben diesen. Er ist theils länglich rund, theils viereckig und von Oben überwölbt. Durch die Mitte ert Sohle, und zwar der Längenrichtung nach, geht ein ziemlich breiter dC

nal, dessen beide Enden an den schmalen Seiten des Ofens die Feuerung bilden. Es bleiben daher zu beiden Seiten dieser Grube, welche die Pipe genannt wird, zwei schmale Streifen von der eigentlichen Ofensohle übrig. Auf diese, die »Bänke« oder das »Gesäfs« genannt, werden die Schmelzgefäfse aufgestellt. Man sieht aus dieser Disposition, dass die Feuerung nicht blofs eine untere, sondern auch eine mittlere zwischen die Schmelzgefäfse eingeschobene ist. Der Glasofen wird in der Regel so angelegt, dass das Niveau der Bänke mit dem der Hüttensohle zusammenfällt; dadurch kommen die Schmelzgefäfse und ihr Inhalt in die richtige Stellung zu dem vor dem Ofen beschäftigten Arbeiter. Hinter jedem Schmelzgefäfs, welche also an den beiden Längsseiten angeordnet sind, befindet sich in der Höhe seines oberen Randes eine Oeffnung, welche zum Eintragen des Satzes, zum Herausnehmen und Bearbeiten des Glases dient.

Die Glasöfen haben in der Regel keinen Schornstein. Die senkrechte Richtung des Zugs und die Höhe des Ofens selbst machen ihn entbehrlich. Wo Schornsteine vorhanden sind, stehen diese nicht mit dem Ofen in geschlossener Verbindung, sie dienen nicht, um den Zug hervorzubringen, sondern die entweichende Hitze abzuleiten; sie sind mehr Ventilations-, als Zugvorrichtungen. In England sind die Glasöfen ganz allgemein von einem weiten Mantel aus Backsteinen, *howell*, umgeben, welcher oben kegelförmig zusammenläuft bis auf eine Höhe von 60′, 70′ und mehr. Der untere weite Theil bildet die Hütte oder den Raum für die Arbeiter, der obere verlängerte, spitz zulaufende den Ventilationsschornstein.

Die Schmelzgefäfse, welche in der Regel die Gestalt von runden oder ovalen Tiegeln haben, heifsen in der Hüttensprache Häfen, die viereckigen dagegen in der Spiegelgiefserei heifsen Wannen. Die Sicherheit des Ganges und der ungestörte Betrieb hängen sehr bedeutend von der Güte dieser Gefäfse ab. Sie bestehen aus derselben feuerfesten Masse, wie die Oefen, und werden überall auf den Glashütten selbst angefertigt. Man hat sie von 24 Zoll Höhe bis zu 40, 50, ja in den Spiegelgiefsereien bis zu 60 Zoll, bei einer Stärke von beiläufig 3 Zoll. Bei so grofser Masse und bei der wegen des flachen Bodens immer gebrochenen Form wird es begreiflich, dass die Häfen bei der Hitze von 9000° C. bis 12,000° C. leicht reifsen. Dieses ist in der That bei vielen Glashütten eine fortwährende Quelle von Verlust und Unannehmlichkeiten, weil das Glas selbst durch ziemlich feine Sprünge ausfliefst und jeder gerissene Hafen ausgewechselt werden muss. Es giebt Glashütten, wo dieses Uebel beinahe jede Woche vorkommt, während es auf anderen sich oft in Monaten nicht ereignet, so bei den englischen. Berthier fand in der Masse eines

	französischen Glashafens.	böhmischen Glashafens.
Kieselerde . . .	100,0	100,0
Thonerde	7,4	42,8
Eisenoxyd . . .	41,1	3,2
Bittererde	—	0,7.

Die Häfen, obgleich sie sehr sorgfältig lufttrocken gemacht werden, können natürlich nie unmittelbar in den Glasofen eingesetzt werden, weil sie sonst unfehlbar durch den plötzlichen Eindruck der Hitze reifsen würden. Um dies zu vermeiden, werden sie stets in einem zur Seite

befindlichen Hülfsofen, dem sog. Temperofen langsam auf die hohe Rothglühhitze gebracht, und dann in den Schmelzofen eingefahren. Da die Arbeitsöffnungen viel kleiner sind, als die Häfen, so sind an dem Glasofen immer besondere Oeffnungen zum Aus- und Einfahren der letzteren vorhanden, welche Hafenthore heifsen. Sie liegen gewöhnlich an den beiden schmalen Seiten des Ofens über den Feuerungen, und werden bei dem jedesmaligen Gebrauch wieder zugemauert und resp. aufgebrochen.

Wollte man in einem neuen Hafen unmittelbar Glassatz verschmelzen, so würden die Flussmittel (Alkalien, Bleioxyd), welche früher flüssig werden, ehe sie an die Kieselsäure gebunden sind, die Tiegelwände mit Heftigkeit zerfressen, gerade so, als wenn man darin eine Zeitlang blofse Potasche schmölze. Um diesem Nachtheile vorzubeugen, pflegen die Glasmeister vorläufig etwas Glasbrocken einzuschmelzen und über die Hafenwände auszubreiten; dadurch dringt die Glasmasse einige Linien tief in den Thon ein, und bildet damit ein hartes, sehr strengflüssiges Glas, welches, als eine Art Glasur, die Thonmasse vor den Flussmitteln schützt. Dies ist, was man das »Einglasen« oder »Aussäumen« der Häfen nennt.

Die Vorbereitung des Satzes und das Schmelzen im Allgemeinen.

In früherer Zeit pflegte man den Satz vor dem Eintragen in die Häfen, und vor der eigentlichen Schmelzung in einem besonderen Ofen so stark zu erhitzen, dass eine anfangende Schmelzung, oder vielmehr ein Zusammensintern eintrat. Dabei wurde alle Feuchtigkeit ausgetrieben, die verbrennlichen und kohlenhaltigen Theile beseitigt, und ein Theil der Kohlensäure entfernt. Man erhielt so eine reinere und für die Schmelzung mehr vorbereitete Masse »die Fritte« (s. d.). Gegenwärtig, wo man die Vortheile eingesehen hat, welche die Verarbeitung von reineren Materialien gewährt, ist man von dem Fritten, welches hauptsächlich in der Unreinheit der Rohstoffe seinen Grund hatte, so gut, wie ganz zurückgekommen. Nur in einigen Hütten pflegt man, wenn der Ofen anfängt unbrauchbar zu werden, und nicht mehr die gehörige Hitze giebt, das Ende der Campagne zum Schmelzmachen zu benutzen. Es ist dies eine Art in den Häfen geschmolzener Fritte, welche ausgeschöpft und in Wasser abgeschreckt (geschrengt) wird, und später als Material zum eigentlichen Glasschmelzen dient. Nach der jetzigen Art werden die Bestandtheile des Satzes zusammengewogen und meist ohne alles Weitere in die Häfen eingetragen. Es ist durchaus nicht erforderlich, alle Materialien vorher zu pulvern und innig zu mischen; bei der Kieselerde nicht, weil diese als Sand hinreichend zertheilt ist; bei den Alkalisalzen nicht, weil diese schon lange vor der Glasbildung, in der Rothglühhitze in Fluss kommen. Bei dem Kalk ist dieses aus einem andern Grunde überflüssig, und man pflegt auch in den besten Hütten, wo man derben Kalkstein anwendet, diesen, wie die Steine zum Strafsenbau, nur in nuss- bis eigrofse Stücke zu zerschlagen.

Geschmolzene schwefelsaure und kohlensaure Alkalien lösen nämlich — wie zuerst von Berthier beobachtet wurde — den Kalk selbst in derben Stücken mit der gröfsten Leichtigkeit schon bei der mäfsigen Rothglühhitze zu einem wasserdünnen Fluss auf, welcher nach dem Erkalten zu einer homogenen krystallinischen Masse erstarrt. Wenn daher der

Satz in den glühenden Glashafen eingetragen wird, so werden die Alkalien zuerst schmelzen, alsdann den Kalk aufnehmen, und unter Vermittelung der inzwischen ebenfalls in Fluss kommenden Glasbrocken allmählig den Sand auflösen. Die Auflösung durch die Alkalien bewirkt einen viel höheren Grad von Zertheilung, als er irgendwie durch Mahlen oder Pulverung möglich ist. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man den zu einem Hafen gehörigen Satz, welcher beiläufig anderthalb bis drei Centner beträgt, nie auf einmal eintragen darf, theils weil derselbe durch Entwicklung von Kohlensäure ziemlich stark steigt, und alsdann wegen Mangel an Raum überfliefsen würde; theils weil dadurch der Hafen auf einmal zu sehr erkaltet würde, und während die Schmelzung vom Rande aus vor sich geht, leicht in der Mitte ein fester Kern bleibt, der sich nun schwierig und langsam auflöst. Es ist deshalb stehende Regel, dass man den Satz in mehre, gewöhnlich in drei Theile theilt, und jedes folgende Drittel erst dann hinzufügt, wenn das Vorhergehende völlig niedergeschmolzen ist. Zuweilen ist es förderlich, wenn man von dem Flussmittel mehr in die ersten, als in die letzten Antheile bringt; doch sind die bleihaltigen Sätze hiervon ausgenommen. Bei dem ununterbrochenen Gang der Oefen geschieht das Eintragen des Satzes sogleich, wenn das Glas von der vorhergegangenen Schmelzung aufgearbeitet ist, und zwar mittelst Schöpfkellen durch die Arbeitsöffnungen; sobald der letzte Rest der Beschickung eingetragen ist, werden diese geschlossen, um die Schmelzung zu vollenden.

So lange der Ofen überhaupt in Thätigkeit ist, also während der ganzen Campagne, sind die Schürer damit beschäftigt, das Feuer zu unterhalten. Die Consumtion in den Glasöfen ist aber so bedeutend, dass sie diese Arbeiter, welche unaufhörlich zwischen den Feuerungen hin und hergehen, um neues Brennmaterial aufzulegen, in voller Thätigkeit erhält. Bei Holzfeuer muss dieses rascher geschehen, als bei Steinkohlenfeuer, und in der Schmelzzeit rascher, als während der Verarbeitung des Glases. Unterdessen sind die Schmelzer beflissen, durch wiederholtes Probeziehen den Fortgang der Schmelzung zu verfolgen; sie ziehen nämlich von Zeit zu Zeit mittelst »des Randkolbens« eines kurzen, unten plattgeschmiedeten Eisenstabes, einen Tropfen aus dem Hafen und untersuchen, ob sich nach dem Erkalten noch viel ungelöste Sandkörner etc. unterscheiden lassen oder nicht, und ob die Masse, welche noch eine Menge Luftblasen einschliefst, in sich gleichförmig erscheint. So lange nämlich das Entweichen von Kohlensäure noch mit einiger Heftigkeit stattfindet, bewirkt diese durch das Aufsteigen der gröfseren Blasen eine höchst förderliche Bewegung, gleichsam ein Umrühren, wodurch die anfangs entstehenden Verbindungen ungleicher Zusammensetzung und Dichtigkeit gehörig unter einander gemengt werden; später dagegen, wenn die Gasentwicklung nachlässt, finden die dichteren Theile um so mehr Gelegenheit, sich zu trennen und am Boden abzulagern, als die Temperatur an diesem Punkte bedeutend (ungefähr um $1/4$) niedriger ist, als im oberen Theile des Hafens und mithin keine Ausgleichung dieses Uebelstandes durch eine aufsteigende Strömung bewirken kann. Man hilft sich in diesem Falle entweder durch Umrühren mit der Schöpfkelle, oder dadurch, dass man ein Stück weifsen Arsenik bis auf den Boden des Hafens niederstöfst, um von da aus eine gewaltsame Dampfbildung zu erzwingen. — Nach beendigter Schmelzung ist der Inhalt der Häfen im Ganzen nichts weniger als rein und gleichförmig. Zwar sind alle festen

Theile so weit aufgelöst, aber die Glasmasse ist voll kleiner Blasen, und zum Verarbeiten vor der Hand gänzlich unbrauchbar, in der Regel um so mehr, je unreiner die Materialien waren; es scheidet sich dabei an der Oberfläche eine flüssige Schicht von Stoffen, »die Glasgalle,« ab. Sie ist ein Gemenge derjenigen Salze, welche bei der Schmelzung weder verflüchtigt, noch von der Kieselerde zersetzt wurden; sie besteht hauptsächlich aus schwefelsauren und salzsauren Alkalien. Neuerlich sind mehrere Glasgallen von Girardin untersucht worden. Die erste war von Fensterglas und bildete eine Masse von schmutzig weifser Farbe von glattem dichten Bruche und grofser Härte. Mehrere Monate feuchter Luft ausgesetzt, wittert sie aus und zerklüftet, indem sie auf dem Bruch weifs und zerreiblich wird. Die zweite war von Hohlglas, sie war gelblich weifs, und hatte ein hartes, dichtes Gefüge. Die dritte war von Flaschenglas von graulich weifser Farbe, verhielt sich wie die beiden vorigen, zeigte aber weniger Neigung, auszublühen. Diese drei Glasgallen ergaben bei der Analyse

	A.	B.	C.
Wasser	1,65	0,20	1,00
schwefelsaur. Natron	83,32	20,51	55,92
schwefelsaur. Kalk	10,35	6.00	25,11
Kochsalz	1,43	0,04	0,20
kohlensaur. Natron	Spur	—	—
Kalisalze	—	—	Spur
unauflösliche Substanzen	3,25	3,35	17,77
	100,00	100,00	100,00

Die unauflöslichen Substanzen sind Silicate des Kalkes, der Thonerde, des Eisens u. s. w.

Bei Glassätzen aus reinen Materialien bildet sie sich nur spärlich oder gar nicht, und wo sie in gröfserer Menge auftritt, ist dies immer ein Beweis eines übel beschaffenen Satzes. Die Abscheidung dieser Verunreinigungen sowohl der gasigen, als flüssigen und festen wird vermittelst der sog. »Läuterung« bewerkstelligt. Sie besteht in einer Art Decantation, wobei die Gasblasen und die Galle an die Oberfläche steigen, ungelöste Sandkörner, Klümpchen etc. sich zu Boden setzen. Diese Reinigung kann natürlich nur dann mit Erfolg von Statten gehen, wenn die Glasmasse der Bewegung der fremdartigen Theile so wenig Widerstand als möglich entgegensetzt, d. h. so dünnflüssig als möglich ist. Um diesen Grad von Flüssigkeit hervorzubringen, muss daher die Hitze des Ofens auf den höchsten Punkt gebracht, und so lange auf dieser Höhe erhalten werden, bis die Glasmasse klar und gleichförmig erscheint. Um das Fortschreiten und die Beendigung der Läuterung, welche immer einige Stunden dauert, zu erkennen, werden von Zeit zu Zeit Proben gezogen und untersucht. Wenn diese genügend erscheinen, so ist die Bildung der Glasmasse in jeder Beziehung fertig, und es kann nunmehr zum Verarbeiten geschritten werden; doch ist dieses nicht unmittelbar thunlich. Es ist nämlich bereits hervorgehoben worden, dass die eigenthümliche Art der Verarbeitung des Gases (bis auf wenige Ausnahmen) nur bei einem gewissen Grade der Zähflüssigkeit, also bei einer gewissen Temperatur geschehen kann. Diese ist ungleich niedriger, als die der Läuterung, und es muss daher mit dem Verarbeiten des Glases so lange gewartet werden, bis durch das »Ablassen« die Ofenhitze auf den richtigen

Grad gesunken ist. Zu dem Ende wird das Schüren ½ oder ¾ Stunde lang unterbrochen, und nimmt alsdann während der Verarbeitung in der Weise seinen Fortgang, dass der Ofen möglichst gleichförmig auf einer Temperatur bleibt, welche der Blasbarkeit des Glases angemessen ist.

In Bezug auf den Temperaturunterschied heifst die Periode, während welcher das Glas geschmolzen und geläutert wird »das Heifsschüren«; die Periode des Verarbeitens »das Kaltschüren«. Durchschnittlich ist die Temperatur des Kaltschürens 70⁰ Wdg., was beiläufig 5000⁰ C. — und die des Heifsschürens 130⁰ Wdg., was beiläufig 9000⁰ C. entspricht.

Die Fehler des Glases.

Es wird stets eine Sache von der gröfsten Schwierigkeit, wo nicht der Unmöglichkeit sein, ein völlig tadelfreies Glas zu fabriciren, da wo man im grofsen Maafsstabe arbeitet. Die gewöhnlich vorkommenden Fehler liegen entweder in der Farbe, worüber schon das Nöthige angeführt worden, oder in dem Mangel an Gleichartigkeit der Masse.

Bei mangelhafter Läuterung geschieht es, dass unaufgelöste Sandkörner und Salztheile mit in das Glas kommen. Die ersteren bilden Klümpchen mit einem weifsen Kern, die letzteren weifse Flocken. Glas, welches damit behaftet ist, heifst höckerig, sandig oder krätzig. Zuweilen sind unklare Stellen in dem Glas von gröfserem Umfange, von dem Ansehen eines fein zertheilten in der Masse schwebenden Niederschlages, eine mehr oder weniger dichte Trübung darstellend. Zuweilen besteht diese Trübung nur aus einer Anhäufung von kleinen Bläschen. Solches Glas heifst rauchig, nebelig, oder wolkig. Sogenannte Winden oder Fäden entstehen, wenn kältere Glastheile, z. B. Tropfen oder Stückchen der zu bearbeitenden Gegenstände auf irgend eine Weise in den Hafen gerathen, wo sie anfangen zu schmelzen, und wegen ihrer gröfseren Dichte in Gestalt eines Fadens nach dem Boden sinken. Wird in diesem Zeitpunkte Glas aus dieser Stelle des Hafens geschöpft und verarbeitet, so treten diese weniger heifsen, und darum weniger dehnbaren Fäden nicht selten als fühlbare Erhabenheiten aus der Oberfläche der Glaswaaren hervor.

Die meisten Glassätze, am meisten die bleihaltigen, haben eine Neigung, im Anfange der Schmelzung statt eines einzigen homogenen Glases mehrere Glasarten von verschiedener chemischer Zusammensetzung und verschiedener Dichte zu geben, welche sich oft sehr schwer mischen, und in diesem Zustande um so hartnäckiger verharren, als an dem Boden der Glashäfen, wohin sich die dichteren Theile begeben, die Temperatur ungefähr um ¼ niedriger ist, als im oberen Theile. Es sind mithin keine Strömungen vorhanden, welche die verschiedenen Schichten des Glases mit einander mengen. Auf diese Art kann es geschehen, dass die zu einem Artikel verarbeitete Glasmasse, obgleich in Bezug auf Farbe und Durchsichtigkeit homogen, dennoch aus Theilen besteht, deren Dichte sehr verschieden ist. Diese werden mithin auch eine verschiedene Brechbarkeit besitzen, so dass die Bilder von Gegenständen, welche durch solches Glas hindurch gesehen werden, verzerrt und verworren erscheinen. Solche Stellen heifsen, je nach ihrer Gestalt und Ausdehnung, Wellen, Schlieren oder Streifen.

Ein ganz ähnlicher Fehler, aber verschiedenen Ursprungs, sind die

sog. Rampen. Während des Schmelzens wird bekanntlich ein merklicher Theil der alkalischen Salze verflüchtigt, und mit der Flamme weggeführt. Auf der anderen Seite haben dagegen Thonmassen in der Glühhitze die Eigenschaft, alkalische Dämpfe aufzusaugen, worauf unter Anderen eine der Methoden, Thonwaaren zu glasiren, beruht. Es begreift sich darnach von selbst, dass die innere Oberfläche des Ofens sich nach und nach mit einer Glasur von einem strengflüssigen Thonerdeglas überzieht, und dass dieser Ueberzug durch fortgesetzte Aufnahme von Alkali allmählig leichtflüssig wird und herabschmilzt. Bei diesem Angefressenwerden des Ofengewölbes geschieht es daher leicht, dass Tropfen der geschmolzenen Glasur in den Hafen fallen; da diese nun viel strengflüssiger sind, als die Glasmassen, so lösen sie sich nie vollständig auf, und sind noch in dem verarbeiteten Glase als Rampen sichtbar. Bei einem gut construirten Glasofen muss dieser Uebelstand berücksichtigt, und das Gewölbe so construirt seyn, dass die Tropfen nicht in, sondern vor die Glashäfen fallen.

Nach diesen allgemeinen Vorbemerkungen gehen wir nunmehr auf das Technische der einzelnen Zweige des Glashüttenbetriebes über.

I. Bleifreie Gläser.

A. Das Hohlglas.

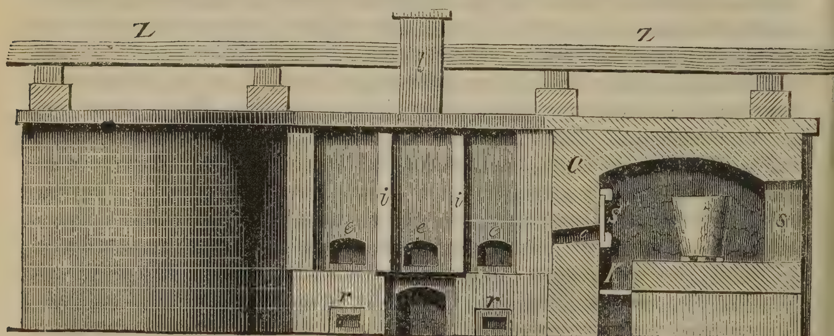
So abweichend die einzelnen Glieder dieser Kategorie in ihrer Qualität und chemischen Zusammensetzung auch sind, so sind sie doch in Bezug auf ihre Darstellung und Verarbeitung nicht gerade wesentlich verschieden. Vor Allem gilt dies von den Oefen, welche für Flaschenglas, für halbweifses und weifses Hohlglas und selbst für Fensterglas die nämlichen sind. Es ist damit nur gesagt, dass der nämliche Ofen, worin eine von diesen Sorten geschmolzen wird, auch ebenso gut für die anderen dienen kann, und wirklich dient. Die stattfindenden Abweichungen in der Construction beruhen daher nicht sowohl in der Verschiedenheit der genannten Glassorten, als vielmehr auf allgemeinen Rücksichten. Die Hauptverschiedenheit liegt in der Form, indem auf einigen Hütten der Querschnitt des Schmelzraumes rund, auf anderen viereckig angelegt wird.

Für ein gleich grofses Quantum zu schmelzenden Glases, oder was dasselbe ist, für eine gleich grofse Anzahl Häfen wird natürlich derjenige Ofen der beste seyn, und verhältnissmäfsig am wenigsten Brennstoff verzehren, der diese Häfen in dem kleinsten Querschnitte des Heizraumes enthält, bei dem also der Raum am vollständigsten benutzt und das Feuer am meisten concentrirt ist. Gesetzt man habe 6 Häfen von je 2 Fufs Durchmesser, so finden sie (die nothwendigen Zwischenräume jedesmal eingerechnet) in einem viereckigen Schmelzraume bequem Platz, wenn dessen kürzere Seite 6 Fufs und seine längere $6\frac{1}{2}$ Fufs im Lichten beträgt. Sollen sie aber in einem kreisrunden Schmelzraume untergebracht werden, so müsste dieser wenigstens 8 Fufs im Durchmesser haben. In dem ersten Falle ist die Grundfläche des Heizraumes 39 Quadratfufs, im zweiten Falle dagegen $50\frac{1}{4}$ Quadratfufs und mithin der Vortheil entschieden auf Seiten der viereckigen. Kreisrunde Oefen kommen selten oder nie vor; dagegen mögten diejenigen Oefen die Majorität bilden, welche ihrer Construction nach zwischen beiden Extremen die Mitte halten, und bald oval, bald nach einem Viereck mit abgerundeten Ecken angelegt sind.

Es ist eine natürliche Folge des hohen Hitzgrades, wie er in den Schmelzräumen herrschen muss, dass ein sehr bedeutender Theil der entwickelten Wärme mit der aus den verschiedenen Oeffnungen entweichenden Flamme abzieht. Um diese nicht gänzlich verloren zu geben, so ist es Regel, um den eigentlichen Schmelzofen herum eine Anzahl Nebenöfen anzulegen, welche von der abfallenden Hitze geheizt werden. Sie dienen theils als Kühl-, theils als Temperöfen, theils zum Darren des Holzes und ähnlichen Nebenzwecken. Die nachstehenden Abbildungen geben ein Beispiel von einem viereckigen Hohlglasofen, und zwar Fig. 71 in horizontalem Durchschnitt über dem Niveau der Bänke, Fig. 72 in der vorderen Ansicht der Seite der Arbeitslöcher mit dem Durchschnitt des einen Temperofens; Fig. 73 im senkrechten

Fig. 71.

Fig. 72.



Durchschnitt durch die beiden Feuerungen, Fig. 74 in einem senkrechten Durchschnitt, aber rechtwinkelig auf dem vorigen.

Fig. 73.

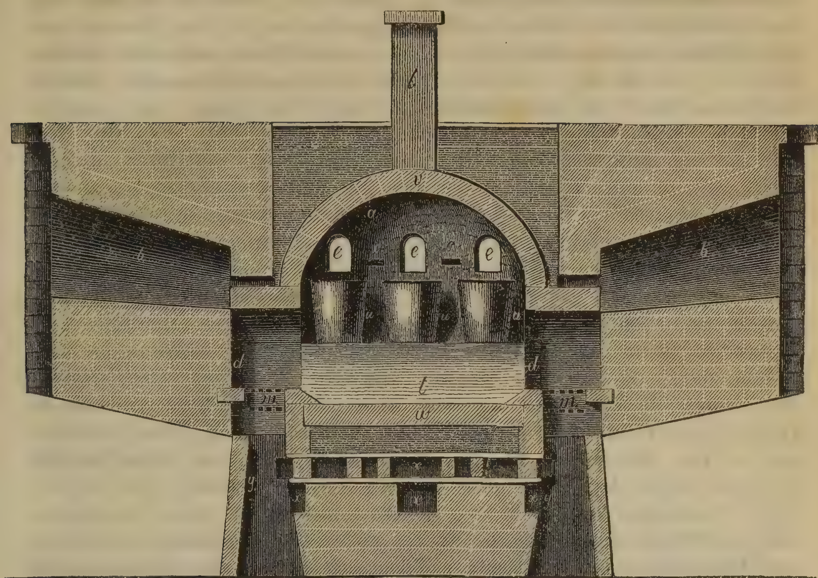
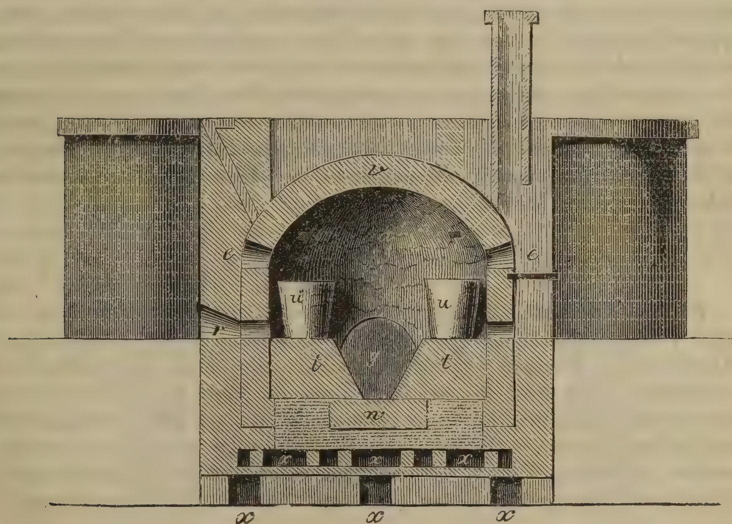


Fig. 74.



In dem Grundriss ist das mittlere Viereck *A A* der Hauptofen mit der Pipe *x*, den sechs Häfen *u* und den Pfeilern *ii*, welche zwischen den Arbeitsöffnungen entspringen, und die Arbeitsplätze von einander scheiden. Von den vier angebauten Flügeln, welche alle ihre besonderen

Zugänge *SSSS* haben, dienen zwei *CC*, als Temper-, die beiden anderen *BB* als Kühlöfen. Aus den Durchschnitten Fig. 73 und 74 ersieht man die Lage der Arbeitsöffnungen und der Feuerungen. Die letzteren befinden sich in dem Raume *d*, haben ihre Roste bei *m* und sind durch die Gewölbe *b* zwischen den Seitenöfen zugänglich, von wo aus das Schüren besorgt wird. *tt* sind die beiden Bänke mit dem Sohlenstein *w*; *g* ist die Pipe, welche in dem Hintergrunde das eine Hafenthor sehen lässt. In dem senkrechten Theile der Wand, vor welcher die Häfen stehen, sind dreierlei Oeffnungen angebracht. *r* (s. Fig. 72.) sind die sog. Aufbrechlöcher; sie dienen dazu, wenn ein Hafen aus dem Ofen entfernt werden soll, diesen von der Bank loszubrechen, an die er durch verzetteltes Glas, Flugasche etc. immer etwas festgeschmolzen ist. Die Arbeitslöcher *eee* liegen, wie man sieht, etwas weniges über dem Rande der Häfen *u*, so dass man von Aussen bequem an die Glasmasse gelangen kann. — Die Flamme, welche von den beiden Rosten *m m* in die Pipe strömt, und von da in den Ofenraum sich verbreitet, tritt, so weit sie nicht aus den Arbeitsöffnungen entweicht, durch die Füchse *cc* in die Nebenöfen *B* und *C*. Der Schornstein *l* dient dazu, um die aus den Arbeitsöffnungen hervorbrechende Hitze zur gröfseren Bequemlichkeit des Arbeiters nach Oben abzuführen. — Der Ofen ist genau, wie man aus Fig. 74. am besten ersieht, bis zum Niveau der Bänke unter die Hüttensohle versenkt. Das eigentliche Fundament unterhalb des Sohlensteines *n* ist etwas complicirt, und enthält neben den Räumen *y*, die als Aschenfall dienen, ein System von Abzüchten *xx*.., welche zur Trockenerhaltung des Ganzen nothwendig sind. In Bezug auf die Fig. 72. ist zu erwähnen, dass man die Füchse *c* mittelst des Schiebers *S'* absperren, und die Nebenöfen erforderlichen Falles durch eine besondere Feuerung *K* heizen kann. Die Kuppe des Ofens ist von vier Seiten her gewölbt, und von Aufsen gewöhnlich mit Schutt, Sand oder Erde bedeckt. Die Glasöfen haben keinen eigentlichen Schornstein, durch welche der Zug hervorgebracht wird, die Hülfsschornsteine *l* gehören nicht nothwendig dazu, und sind selten vorhanden. Bei Oefen, die mit Steinkohlen gefeuert werden, sind die Roste nothwendig, hingegen bei mit Holz gespeisten Oefen in der Regel nicht vorhanden.

1. Das Flaschenglas.

Bei der Zusammensetzung dieses Glases kommt es am meisten auf grofse Wohlfeilheit der Masse an, weshalb man von der Farblosigkeit und besonderen Reinheit der Masse absieht, und mehr die Haltbarkeit in chemischer und mechanischer Beziehung im Auge hat. Es lässt sich leicht denken, dass man an verschiedenen Orten nach sehr verschiedenen Vorschriften arbeitet. Die nachstehenden Beispiele mögen nur im Allgemeinen veranschaulichen, nach welcher Art die Sätze gemischt sind; sie sind nach dem gewöhnlichen Stiele auf 100 Pfd. Sand berechnet:

Zu Champagnerflaschen nach Jähkel.

200 Pfd. Feldspath,
20 » Kalk,
15 » Kochsalz,
125 » Eisenschlacken.

Gemeines französisches Flaschenglas.

30— 40 Pfd. Varec.
160—170 » ausgelaugte Asche,
30— 40 » frische Asche,
80—100 » eisenhaltiger Thon (Lehm),
100 » Glasbrocken.

Gemeines grünes Flaschenglas.

72 » Kalk,
208—278 » ausgelaugte Holzasche.

Dunkelgrünes Flaschenglas.

20 Pfd. trocknes Glaubersalz,
18 » Seifensiederfluss,
1 Scheffel (preuss.) ausgelaugte Asche,
39 » Heerdglas,
179 » Glasbrocken (grüne),
45 » Basalt.

Englisches

160 Pfd. ausgelaugte Asche
40— 90 » Kelp,
30— 40 » Holzasche,
80—100 » Lehm,
100 » Glasbrocken.

Im Wesentlichen enthalten alle diese Sätze Kali, Natron, Kalk, Bittererde, Eisen und eine Menge von Thonerde, welche das Flaschenglas vor allen anderen auszeichnet. Der Sand ist nicht gereinigt, noch gewaschen. Bei unvorsichtiger Schmelzung und besonders, wo genauere Kenntniss und bestimmte Erfahrung über die Natur der Materialien fehlen, ereignet es sich leicht, dass eine Glasmasse entsteht, welche in der Anwendung gänzlich unbrauchbar ist. So hat unter anderen Warrington Weinflaschen beobachtet und untersucht, die schon von Wein und schwachen Lösungen von Weinsäure unter Bildung von Weinstein angegriffen wurden. Verdünnte Mineralsäuren, z. B. Salz- und Schwefelsäuren zerfrafsen die Flaschen in wenigen Tagen durch und durch, indem dabei Gyps, salzsaurer Kalk oder Kieselgallerte entstand. Eine vergleichende Analyse mit diesem und mit gutem englischem Flaschenglas derselben Sorte ergiebt die Ursache dieses auffallenden Verhaltens ziemlich deutlich.

	Das schlechte Glas.	Das gute Glas.
Kieselerde	49,00	59,00
Kalk	24,75	19,90
Natron	7,25	10,00
Kali	2,00	1,70
Eisenoxyd	10,00	7,00
Thonerde	4,10	1,20
Talkerde	2,00	0,50
Kupfer- und Manganoxyd	Spur	Spur
	99,10	99,30

Wie man sieht, fehlt es dem schlechteren Glase an Kieselerde, es ist dagegen in einem merklichen Grade mit Basen übersättigt.

Dass bei dem Flaschenglase keine Entfärbungsmittel angewandt werden, versteht sich von selbst. Dagegen bedarf es einer besonderen Erwähnung, dass eine eigentliche Läuterung bei dem Glase zu gemeinen Flaschen nicht stattfindet. Man beginnt ohne weiteres die Glasmasse zu verarbeiten, sobald sie nur einigermaafsen in gleichmäfsigem und klarem Flusse ist. Man findet häufig, dass in Oefen für feineres Glas auch ein Hafen zu gemeinem Flaschenglas bestimmt ist. Dies gewährt den Vortheil einer besseren Benutzung der weniger reinen Abfälle.

Das Flaschenglas ist besonders von Berthier und Dumas untersucht worden. Sie fanden:

Flaschenglas.

Analytiker:	Berthier.			Dumas.	
Art des Glases.	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselerde . . .	60,0	60,4	59,6	53,55	45,6
Kali	3,1	3,2	3,2	5,48	6,1
Natron			—	—	—
Kalk	22,3	20,7	18,0	29,22	28,1
Bittererde . . .	—	0,6	7,0	—	—
Baryt	—	0,9	—	—	—
Manganoxydul . .	1,2	—	0,4	—	—
Thonerde	8,0	10,4	6,8	6,01	14,0
Eisenoxyd	4,0	3,8	4,4	5,74	6,2
Manganoxyd . .	—	—	—	—	—

Das Glas Nr. 1. stammt von Souvigny, Nr. 2. von St. Etienne, Nr. 3. von Epinac, Nr. 4. von Sevres bei Paris, Nr. 5. aus einer unbekannten, aber ebenfalls französischen Hütte.

Das Verhältniss des Sauerstoffgehaltes der einzelnen Bestandtheile ist daher das folgende:

Sauerstoffgehalt:

Nr.	der Kieselerde.	der Metalloxyde MO.	der Metalloxyde M_2O_3.
1.	31,20	7,16	5,31
2.	31,40	6,98	6,00
3.	30,99	8,39	4,63
4.	27,84	9,28	4,56
5.	23,71	9,06	8,43
Warrington	30,68	8,75	2,66

Daraus das Aequivalent-Verhältniss:

in Nr. 1. $9 SiO_2 + 4 MO + M_2O_3$
» » 2. $16 SiO_2 + 7 MO + 2M_2O_3$
» » 3. $18 SiO_2 + 5 MO + 3M_2O_3$
» » 4. $9 SiO_2 + 6 MO + M_2O_3$
» » 5. $4 SiO_2 + 3 MO + M_2O_3$
Warrington's Glas } $35 SiO_2 + 20 MO + 2M_2O_3$

2. Weifses und halbweifses Hohlglas.

Der Charakter der besseren und feineren Sorte Hohlglas spricht sich schon zum grofsen Theile in der Mischung des Satzes aus. Wir geben hier einige besonders charakteristische Beispiele, aus den Angaben verschiedener Autoren entnommen, ohne jedoch auf die einzelnen Vorschriften besonderen Werth zu legen: denn es geht hier, wie in anderen Industriezweigen: die Vorschriften, welche sich erfahrungsmäfsig besonders bewähren, werden sorgfältig geheim gehalten und kommen niemals zur öffentlichen Kenntniss.

Zu Apothekerflaschen

100	Pfd.	weifsen Sand,
30— 35	»	Potasche (unger.),
17	»	Kalk,
110—120	»	Asche,
$^1/_4$—$^1/_2$	»	Braunstein,
		Glasbrocken.

Böhmisches Krystallglas zum Schleifen.

100	Pfd.	weifser Sand,
50— 60	»	gerein. Potasche,
8	»	Kreide,
40	»	Glasbrocken,
$^3/_4$	»	Braunstein,

oder:

100	»	Sand,
30	»	Potasche,
18	»	Kalk,
		Entfärbungsmittel.

Halbweifses.

100	Pfd.	Sand,
100	»	rohe Soda (kalkhaltige),
100	»	Glasbrocken,
$^1/_2$— 1	»	Braunstein.

Feines (weifs).

100	Pfd.	Sand,
65	»	calc. Potasche,
6	»	zerfallener Kalk,
100	»	weifse Glasbr.
$^1/_2$	»	Braunstein.

Weifses Glas für chemische Geräthe (Solinglas).

100	Pfd.	Sand, weifser,
41,4	»	Potasche,
17,5	»	Kalk.

Im Allgemeinen treten also hier reinere Materialien und die Mitwirkung der Entfärbungsmittel auf, und jedesmal folgt auf die Schmelzung eine ausdrückliche Läuterung des Glases.

Die höchste Stufe unter den hierher gehörigen Gläsern nimmt das sog. böhmische Schleifglas ein, und wird deshalb vorzugsweise zu solchen Gegenständen verwandt, welche mehr in das Bereich der Kunst und des Luxus, als ins Bereich des täglichen Bedürfnisses gehören. Die Hauptaufgabe bei seiner Bereitung ist, ein edles und der Vollendung in Form und Arbeit angemessenes Material zu schaffen, und im Glanz, Reinheit und Farblosigkeit der Masse, welche durch Schliff und Politur gehoben werden, eine Waare zu erzielen,

welche mit dem Bergkrystall wetteifert. Dieses Ziel lässt sich nur durch die sorgfältigste Auswahl und die höchste Reinheit der Materialien, sowohl des Glases, als der Schmelzgefäſse, durch eine fortgesetzte und gewissenhafte Läuterung und endlich durch ein richtiges Mischungsverhältniss erreichen. Man geht dabei von dem Grundsatze aus, dass die Farblosigkeit um so leichter zu erreichen ist, je weniger ein Glas vom Flussmittel, und je mehr es von Kieselerde enthält; man wird daher den Zusatz des ersteren nicht gröſser machen, als es die für die Läuterung nöthige Dünnflüssigkeit erfordert.

Ganz besondere Schwierigkeiten hat die Verfertigung des zu pharmaceutischen, chemischen und ähnlichen wissenschaftlichen Zwecken bestimmten Glases. Wenn bei diesen auch nicht ein so hoher Grad von Farblosigkeit und Reinheit verlangt wird, als bei dem böhmischen Glase, so darf es doch in dieser Beziehung nicht unter dem feinsten weiſsen Hohlglase stehen. Ein Haupterforderniss aber, wie es bei keinem anderen Glase in gleichem Verhältnisse vorkommt, ist die chemische Beständigkeit oder Schwerzersetzbarkeit, in so fern solche Glaswaaren den stärksten Reagentien, wie Säuren und Alkalien theils sehr lange Zeit, theils bei höheren Temperaturen ausgesetzt sind. Auch hier gilt der Grundsatz, das für die Schmelzbarkeit nothwendige Quantum Flussmittel in keinem Falle zu überschreiten. Es sind deswegen bei weitem nicht alle Glashütten im Stande, eine brauchbare Waare dieser Gattung zu liefern.

Nachstehend sind die Analysen verschiedener Sorten von weiſsem Hohlglas und böhmischem Schleifglas zusammengestellt.

Verschiedenes weiſses Glas.

Analytiker:	Berthier.	Gros.	Dumas.	Berthier.	Dumas.	Peligot.
Art des Glases:	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselerde	71,7	7,16	69,4	69,2	62,8	76
Kali . .	12,7	1,10	11,8	15,8	22,1	15
Natron .	2,5	—	—	3,0	—	—
Kalk . .	10,3	1,00	9,2	7,6	12,5	8
Bittererde	—	2,3	—	2,0	—	—
Manganoxydul . .	0,2	0,2	—	—	—	—
Thonerde	0,4	2,2	9,6	1,2	2,6	1
Eisenoxyd	0,3	3,9	—	0,5		—

1. Probe von einem Becher aus Neufeld in Böhmen. 2. Probe von demselben Ort. 3. Ebenfalls böhmisches Glas. 4. Probe von einer leicht schmelzbaren französischen Glasröhre. 5. Probe von Crownglas. 6. Mittelzahlen der Analysen von mehreren Sorten gewöhnlichen böhmischen Glases.

Daraus ergiebt sich das Verhältniss

des Sauerstoffs:

Nr.	der Kieselerde.	der Metalloxyde. MO.	der Metalloxyde. M_2O_3
1.	37,28	5,73	0,33
2.	37,23	5,60	2,27
3.	36,08	4,63	4,48
4.	35,98	6,40	0,71
5.	32,65	7,31	0,93

und das Aequivalentverhältniss:

in 1. 170 SiO_2 + 52 MO + M_2O_3
» 2. 20 SiO_2 + 6 MO + M_2O_3
» 3. 12 SiO_2 + 3 MO + M_2O_3
» 4. 28 SiO_2 + 10 MO + M_2O_3
» 5. 54 SiO_2 + 24 MO + M_2O_3

Die Analysen des halbweifsen Hohlglases, wie es z. B. zu ordinären Medicingläsern gebraucht wird, ergaben:

Medicinglas.

Analytiker:	Berthier.			
Art der Gläser:	1.	2.	3.	4.
Kieselerde	71,6	62,5	69,6	62,0
Kali	10,6	10,5	8,0	—
Natron	—	—	3,0	16,4
Kalk	10,0	16,2	13,0	15,6
Bittererde	—	—	0,6	2,2
Manganoxydul	0,3	1,2	—	—
Thonerde	3,0	4,5	3,6	2,4
Eisenoxyd	1,5	2,5	1,6	0,7

Sämmtliche Sorten sind aus französischen Glashütten.

Hieraus das Sauerstoffverhältniss:

Nr.	der Kieselerde.	der Metalloxyde. MO	der Metalloxyde. M_2O_3
1.	37,23	3,997	1,86
2.	32,50	6,68	2,86
3.	35,98	6,05	2,17
4.	32,44	6,37	0,71

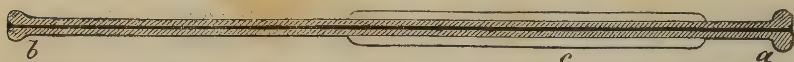
und das Aequivalentverhältniss:

$$1.\ 36\ SiO_2 + 8MO + M_2O_3$$
$$2.\ 48\ SiO_2 + 20MO + 3M_2O_3$$
$$3.\ 24\ SiO_2 + 8MO + M_2O_3$$
$$4.\ 60\ SiO_2 + 24MO + M_2O_3$$

Mechanische Verarbeitung des Hohlglases.

Das vornehmste Werkzeug des Glasmachers ist die Pfeife, Fig. 75.

Fig. 75.



Sie ist ein 4—5′ langes, etwa zolldickes Rohr von Schmiedeeisen, und ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll weit. *a* ist das Mundstück und *b* dient zum Anheften des Glases. Der aufgeschobene hölzerne Griff *c* schützt den Arbeiter gegen das Heifswerden. Aufserdem sind dem Arbeiter einige Zangen, Eisenstäbe und eine Scheere zur Hand; ferner bedarf er des sog. »Marbels«, einer Platte von Stein, Holz oder Gusseisen mit halbkugeligen Vertiefungen. Hölzerne Marbel müssen nass gehalten werden. Mehr sind der Werkzeuge bei den gewöhnlichen Glasbläsern nicht. In den Krystall- und Schleifglashütten wird ein vielfältiger Gebrauch von metallnen Formen gemacht, welche auch in den gewöhnlichen Glashütten mehr und mehr Eingang finden.

Gewisse Manipulationen sind stehend, und kommen überall in Anwendung. Sie sind hauptsächlich folgende: Um die zu einem Gegenstande erforderliche Menge Glas aus dem Hafen zu bringen, dient kein besonderes Instrument, sondern die Pfeife. Wird diese nämlich mit dem Knopfe *b* in den Hafen getaucht, so bleibt eine Quantität Glas vermöge der Adhäsion daran haften, und zwar eine um so gröfsere Menge, je zähflüssiger das Glas ist. In der Regel reicht diese Menge nicht hin. Man lässt sie alsdann erkalten, taucht ein zweites Mal ein, worauf sich eine zweite Glasschichte ansetzt, dann ein drittes Mal und so fort nach Bedürfniss.

Nur dann können Gegenstände regelmäfsig geformt werden, wenn die dazu dienende Glasmasse schon von vornherein regelmäfsig an der Pfeife anhängt, d. h. wenn sie gleich und symmetrisch um die Längenachse der Pfeife vertheilt ist. Daher lassen sich die Arbeiter stets angelegen seyn, so oft sie die Pfeife zu obigem Zwecke aus dem Hafen bringen, das daran haftende Glas in den Vertiefungen des Marbels in dieser Weise zu richten.

Es liegt auf der Hand, dass eine glühende in der Luft schwebende Glasmasse, also z. B. das jedesmalige Arbeitsstück an der Pfeife, sogleich einen aufsteigenden Luftstrom erregen muss, wodurch die nach dem Boden gekehrte Seite sehr rasch, die nach oben gerichtete viel langsamer erkaltet. Wollte man nun das Glas in diesem Zustande aufblasen, so würde es oben mehr aufgetrieben, als unten, wo es bereits kälter ist, und es wäre unmöglich, eine regelmäfsige Arbeit zu liefern. Dies gilt besonders, wenn man mit horizontal gerichteter Pfeife arbeitet. Aus diesem Grunde sind die Arbeiter von Anfang an gewöhnt, die Pfeife in ihren Händen nie still zu halten, son-

dern unter einer fortwährenden ziemlich raschen Achsendrehung zu handhaben, worin die Meisten eine unbegreifliche Fertigkeit besitzen. Diese Achsendrehung ist auch dann nicht unterbrochen, wenn der Arbeiter die Pfeife an den Mund ansetzt, um Luft einzublasen. Auf diese Weise werden in kurzer Aufeinanderfolge alle einzelnen Theile des Glases dem abkühlenden Luftstrome dargeboten, so dass das Arbeitsstück stets in einem gleichförmigen Zustande der Dehnbarbeit bleibt.

Ein sehr wichtiges Hülfsmittel der Formung ist die Schwer- und Centrifugalkraft. Ist die Pfeife während der Arbeit senkrecht und zwar abwärts gerichtet, so wird sich die daran haftende Glasmasse langsam senken und etwas ausziehen oder in die Länge strecken und zwar an den Stellen am meisten, wo sie den kleinsten Durchmesser hat. Auf diese Art entstehen Verlängerungen, wie z. B. Hälse. Die Bildung derselben wird sehr befördert, wenn man die Pfeife, ohne ihre senkrechte Lage zu ändern, in eine hüpfende Bewegung setzt. Dasselbe geschieht, obwohl etwas modificirt, wenn man die Pfeife pendelartig hin und her schwingt; noch kräftiger wird dieses in die Längestrecken des Glases erzielt, wenn der Arbeiter die Pfeife im Kreise herumschwingt. In beiden Fällen hat die Glasmasse das Bestreben, sich vermöge der Centrifugalkraft von der Pfeife loszuziehen; weil sie aber durch ihre Zähigkeit daran verhindert ist, so kann nur eine Ausstreckung erfolgen. Diese Pendel- oder Kreisbewegung heifst das »Schwenken«, und weil der Arbeiter, um dazu Raum zu gewinnen, etwas erhöhet stehen muss, so nannte man diejenigen unter ihnen, welche für solche Schwenkarbeiten besonders vorhanden waren, die Kanzelsteiger.

Hält der Arbeiter die Pfeife während des Blasens zwar ebenfalls senkrecht, aber in umgekehrter Stellung, also das Arbeitsstück nach Oben über seinem Kopfe, so wird das Gewicht das Glases zusammendrückend statt verlängernd wirken, und es wird eine gestauchte oder abgeplattete Form entstehen.

Jedes Arbeitsstück ist in dem Augenblicke seiner Vollendung mittelst eines Theiles der Glasmasse an die Pfeife befestigt, welcher nicht zu dem geformten Gegenstande gehört. Beide müssen also von einander getrennt werden. Dies geschieht, während das Glas schon starr, aber noch heifs ist, entweder durch rasche Abkühlung, indem man die Trennungsstelle mit einem Tropfen Wasser oder mit der kalten Zange berührt, oder durch rasche Erhitzung, indem man auf diese Stelle einen Tropfen heifses Glas oder ein glühendes Eisen legt; in beiden Fällen entsteht an der berührten Stelle ein regelmäfsiger Sprung, wodurch die beiden Theile getrennt werden. Ist eine Trennung oder Oeffnung des noch weichen Arbeitsstückes nothwendig, so geschieht diese meist mit der Scheere, womit das weiche Glas wie Papier geschnitten werden kann.

Beinahe in allen Fällen erstarrt das Glas früher, als die Formung der Arbeitsstücke vollendet ist; um daher fortfahren zu können, hält der Arbeiter den Gegenstand mittelst der Pfeife eine Zeitlang in die Flamme des Schmelzofens, indem er ihn durch die Arbeitsöffnung einführt. Er hat es auf diese Weise in der Hand, je nachdem er das Glas längere oder kürzere Zeit dem Feuer aussetzt, demselben jeden beliebigen Grad von Biegsamkeit zu ertheilen, und, je nachdem er es tiefer oder weniger tief in den Ofen einschiebt, nur den vorderen Theil oder

das Ganze zu erhitzen. Diese Operation heifst das »An- oder Aufwärmen«.

Wenn die Pfeife in der Hand des Arbeiters in Rotation versetzt wird, so können verschiedene Formungen ausgeführt werden, dadurch dass man ein Eisen unter einem gewissen Drucke und unter verschiedenen Lagen an einzelne Theile des Glases anhält oder andrückt. Zu dem Ende hat der Arbeiter entweder ein besonderes Gestell, oder er benutzt die beiden Schranken, welche die Plätze der einzelnen Arbeiter von einander scheiden. Wenn er die Pfeife quer darüber legt und mit der linken Hand hin und her rollt, so bleibt ihm die rechte Hand frei, um sein Werkzeug anzulegen, wobei er der hin- und hergehenden Pfeife folgen muss. Auf diese Weise werden z. B. die Mündungen von Gefäfsen ausgeweitet, Ränder umgebogen, Trinkgläser und deren oft kegelförmige Füfse gebildet und dergleichen mehr.

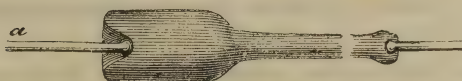
Das Blasen einer Flasche, einer der am häufigsten vorkommenden Fälle, mag als Beispiel zeigen, wie diese verschiedenen Kunstgriffe benutzt werden, und wie die einzelnen Operationen in einander greifen. Wenn das Arbeitsloch geöffnet, und die Oberfläche des Glases von Glasgalle gereinigt ist, so beginnt der Arbeiter damit, durch wiederholtes Eintauchen so viel Glas an die Pfeife zu befestigen, als gerade zu einer Flasche gehört, indem er inzwischen das anhängende Glas jedesmal durch Rollen oder Walzen in den Vertiefungen des Marbels abrundet und symmetrisch richtet und dabei Luft in die Pfeife bläst, so dass eine schwache Höhlung entsteht und erhalten wird. Die Glasmasse, welche dadurch die Gestalt einer dickwandigen Hohlkugel erhält, wird nach dem letzten Eintauchen sofort geschränkt, d. h. es wird mit Hülfe einer ausgeschnittenen Klinge etwas von der Pfeife abgeschoben, und da, wo es mit derselben zusammenhängt, eingeengt, so dass das hohle Gefäfs die Birnform, Fig. 76, erhält; der bauchige Theil hat an dem Boden am meisten Dicke (weil von hieraus die Flasche weiter geformt wird), er befindet sich vor der Pfeife und hängt mit derselben nur durch einen kurzen, dicken Hals zusammen. In diesem Zustande erfolgt das erste Anwärmen. Sobald das Glas erweicht ist, nimmt der Arbeiter die Pfeife aus dem Ofen, hält sie abwärts gerichtet, und bläst unter pendelartigem Schwingen Luft ein. Durch das Einblasen wird der Bauch der Birne aufgetrieben, durch das Schwenken der obere Theil verlängert, so dass ein beutelförmiger Körper, Fig. 77, entsteht, dessen Hals in der Hauptsache die richtige Gestalt schon besitzt. Sobald der Bauch jenes beutelförmigen Gefäfses sich dem lichten Durchmesser der Form *a*, Fig. 78 (eines Holzklotzes mit einer einfachen cylindrischen Höhlung) nähert, so wird das Arbeitsstück in diese Form so eingesenkt, wie die Figur darstellt, und kräftig Luft eingeblasen. Der Druck dieser Luft kann den Hals nicht auftreiben, weil



Fig. 76. Fig. 77. Fig. 78.

dieser schon bei dem Anwärmen nur wenig Hitze empfangen hat und zu dieser Zeit nicht mehr weich genug ist. Dagegen werden die Wände des Bauchs aufgetrieben und gezwungen, sich an die Wand der Form anzuschmiegen, wodurch das Gefäfs die Cylindergestalt annimmt. Die Flasche ist somit in der Hauptsache fertig; es fehlt ihr nur noch die richtige Gestalt des Bodens und der Mündung. Der Formung des Bodens geht das zweite Anwärmen voraus, wobei aber die Flasche nur soweit in das Feuer kommt, dass blofs der Boden glühend wird, das Uebrige aber steif bleibt. Während dessen nimmt ein Gehülfe einen Eisenstab, das Nabeleisen (oder auch eine andere Pfeife), an dessen Ende er etwas Glas befestigt hat, und hält dieses Ende ebenfalls ins Feuer. Beide, der Gehülfe und der Bläser, treten nun einander gegenüber; der Bläser hält die Pfeife horizontal und lässt sie rasch rotiren; in derselben Stellung nähert der Gehülfe sein Instrument, fixirt den Mittelpunkt des Bodens, klebt dasselbe an diesem Punkte fest und drückt, während er sein Instrument in gleichem Schritt mit dem Bläser rotiren lässt, den Boden langsam und gleichmäfsig einwärts, Fig. 79.

Fig. 79.



Der eingebogene Theil erstarrt alsbald, und die Flasche befindet sich alsdann zwischen beiden Werkzeugen befestigt, aber nur einen Augenblick, denn der Glasbläser sprengt seine Pfeife sogleich von dem Halse ab, und fasst das Arbeitsstück mittelst *a*, um die Mündung der Pfeife zu vollenden. Zu dem Ende wird der vordere Theil des Halses angewärmt; die Kanten des Schnittes, die anfangs scharf und schneidend sind, stumpfen oder runden sich dabei von selbst ab. Ist dies geschehen, so nimmt der Bläser die Pfeife aus dem Feuer, legt sie quer über die Barrieren, welche seinen Platz von denen der Nachbararbeiter trennen, und rollt sie hin und her. Zu gleicher Zeit hat er mit einem Eisenstab etwas Glas aus dem Hafen geholt, lässt dieses etwas abtropfen, so dass ein dicker Faden entsteht, welchen er um die Mündung wickelt, und bildet so den bekannten Wulst, welcher zur Verstärkung gegen das Ausbrechen dient.

Fig. 80.



Auch wird die Rundung der Mündung dadurch nachgebessert und kegelförmig erweitert, dass der Bläser während dieses Rollens ein Eisen schräg in die Mündung hält und damit sanft von Innen nach Aufsen drückt. Die fertige Flasche, Fig. 80, welche immer noch an dem Stabeisen befestigt ist, wird nun von dem Gehülfen in Empfang genommen, der dem Glasbläser die mittlerweile von dem anhängenden Glas gereinigte Pfeife zurückbringt. Während der Bläser eine neue Flasche sofort beginnt, begiebt sich der Gehülfe sogleich nach dem Kühlofen, legt die fertige Flasche in wagerechte Richtung ein und löst das Nabeleisen oder die zweite Pfeife mittelst eines kurzen trockenen Schlages von dem Boden der Flasche. Dadurch bleibt an jeder auf diese Weise geblasenen Flasche und zwar im Grunde des Bodens eine sichtbare Anheftestelle, der sogenannte Nabel zurück, welcher kenntlich ist durch den scharfen Bruch.

Wie man sieht, beruht die Verarbeitung des Glases,

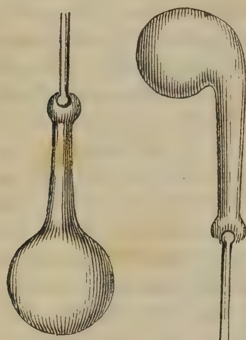
wie sie an diesem Beispiele gezeigt worden, bei weitem weniger auf der Vollkommenheit der Hülfsmittel, als vielmehr auf der subjectiven Kunstfertigkeit des Arbeiters. Am meisten zu bewundern ist die ungemeine Schärfe des Augen-Maafses, welches die Bläser sich nach und nach aneignen. Sie wissen z. B. selbst ohne Anwendung vollkommener Formen den Inhalt gewöhnlicher Weinflaschen, welche nach einem gegebenen Landesmaafse geaicht seyn müssen, mit der gröfsten Genauigkeit bis auf einen halben Cubikzoll zu treffen.

Es bedarf kaum ausdrücklicher Erwähnung, dass das beschriebene Verfahren, welches auf den sehr wenig fortgeschrittenen Glashütten des Spessart das übliche ist, nicht überall in gleicher Weise ausgeführt wird. So werden z. B., wie schon erwähnt, die Flaschen auf vielen Glashütten in complicirten Formen, und auf einmal fertig gemacht, wodurch Zeit erspart wird und die Arbeit gleichmäfsiger ausfällt.

Wir haben in Folgendem noch mehrfach Gelegenheit, einzelne Fälle der mechanischen Bearbeitung des Glases zu berühren. Wir beschränken uns daher als weiteres Beispiel auf die Anfertigung einiger chemischer Geräthschaften, welche an diesem Orte von besonderem Interesse sind.

Einer der einfachsten Fälle ist die Anfertigung eines Kolbens, Fig. 81. Sie ist im Allgemeinen schon aus Fig. 77 und deren Erläuterung verständlich. Ein Kolben von gegebenem Durchmesser wird dünn ausfallen, wenn wenig Glas, und stärker, wenn mehr Glas auf die Pfeife genommen wird. Sein Hals wird desto weiter, je mehr er bei dem Anwärmen erhitzt ist, und umgekehrt.

Fig. 81. Fig. 82.



Wenn der Arbeiter die Pfeife vor dem völligen Aufblasen eines Kolbens langsam erhebt, so dass das Arbeitsstück nach und nach senkrecht über seinem Kopfe zu stehen kommt, so senkt sich der bauchige Theil unter die Achse des Halses, wie in Fig. 82, und es entsteht eine Retorte. Während dieses Hebens der Pfeife muss die rotirende Bewegung unterbleiben, aber die Luft im Innern durch gelindes Einblasen in Spannung erhalten werden, um das Einknicken zu verhindern.

Eine sehr interessante Operation ist das Ziehen von Glasröhren. Es beruht darauf, dass eine hohle Glassmasse, wenn sie bei der Temperatur ihrer höchsten Zähigkeit in die Länge ausgezogen wird, stets hohl bleibt. Selbst wenn sie zu einem haardünnen Faden ausgesponnen wird, so ist dieser immer noch eine feine Röhre. Auch behält eine Glasmasse unter solchen Umständen, wenigstens sehr nahe dieselben Verhältnisse des Querschnittes, d. h. seines lichten Durchmessers zur Wandstärke oder zum äufseren Durchmesser. — Zu dem Röhrenzieher gehören immer zwei Arbeiter. Der Eine beginnt die Arbeit und zwar mit der Verfertigung eines hohlen aber symmetrischen Glasballons,

Fig. 83, vermittelst der bereits erwähnten Operation. Von den Dimensionen dieses Ballons und seinen Verhältnissen hängen diejenigen der künftigen Röhre ab; von seiner Masse die Länge derselben. Ist der Ballon gehörig vorgewärmt, so hält ihn der Bläser horizontal, und der Gehülfe heftet sein Stabeisen mittelst eines Glastropfens der Pfeife gegenüber daran fest, Fig. 84, worauf er, rückwärts schreitend, so rasch als möglich sich entfernt. Während dessen erhält der Bläser, welcher die Pfeife nicht vom Munde bringt, fortwährend einen gelinden Luftdruck im Innern, damit die Wände nicht einsinken, was bei dünnwandigen Röhren leicht geschieht, und lässt die Pfeife, also auch das Glas rasch rotiren. Dasselbe und mit gleicher Geschwindigkeit muss der Gehülfe thun, damit die Glasröhre sich nicht schraubenförmig windet. Zum Behufe dieses Ausziehens wird eine Bahn von Brettern gelegt; während sich nun der Gehülfe auf dieser rückwärts bewegt, spinnt sich die Glasmasse allmälig von dem anfänglichen Glasballon ab, bis das Ganze die Gestalt, Fig. 85, annimmt. Das Ausziehen hört auf,

Fig. 83.

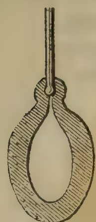


Fig. 84.



Fig. 85.



sobald die Röhre die verlangte Dicke hat. Sie bildet alsdann, weil sie in der Luft hängt, eine Krümmung, welche aber dadurch fast ganz ausgeglichen wird, dass die Arbeiter die fertige Röhre auf die ebene Bretterbahn niederlegen. Sie wird nunmehr mittelst einer kalten Zange zu 4—6′ langen Stücken abgesprengt. Die Mittelstücke sind die geradesten und regelmäfsigsten, die Endstücke dagegen immer etwas gekrümmt und konisch. Es könnte auf den ersten Blick auffallend erscheinen, dass die Röhren, auf diese Weise gezogen, von gleichmäfsigem Durchmesser ausfallen (die Endstücke abgerechnet). Es beruht aber darauf, dass die Glasmasse, sobald sie diese Dünne erreicht hat, kalt wird, und ihre Streckbarkeit sogleich verliert, das Glas sich folglich nur ausschliefslich an dem dicken Theile abspinnt.

B. Das Fensterglas.

Eigentlich kann jedes Hohlglas zu Scheiben verarbeitet werden, welches nicht durch Feuchtigkeit und die Witterung angegriffen, noch bei dem wiederholten Anwärmen zu leicht entglast wird. Gerade diese Eigenschaften sind es aber, welche schon bei der Zusammensetzung des Fensterglases in Betracht genommen werden müssen. Dies gilt weniger für die Farbe, da bei so dünnen und gleichmäfsigen Platten, wie die Fensterscheiben, die Färbung sehr verschwindet. Man hat grünes, halbweifses und weifses Fensterglas, das letztere selten. Hier einige Beispiele zu Sätzen.

Grün:

100 Pfd. Sand.
20— 25 » Potasche,
8 » Pfannenstein,
180 » Holzasche,
120—150 » Glasbrocken,
2 » Holzkohle.

Halbweifs:

100 Pfd. Sand,
50 » ger. Potasche,
20 » Kreide,
$1\frac{1}{2}$ » Salpeter,
$1\frac{1}{2}$ » Arsenik,
$\frac{1}{12}$ » Braunstein.

Ganz Weifs:

100 Pfd. Sand,
$52\frac{1}{2}$ » Potasche (ger.)
$14\frac{1}{2}$ » Kreide,
$\frac{3}{5}$ » Braunstein,
125 » Glasbrocken.

Russisch:

100 Pfd. Sand (gewaschen)
50 » Föhrenasche,
150 » Weidenasche,
40 » Strohasche.

oder:

100 Pfd. Sand,
30 » calcin. Potasche,
15 » Kochsalz,
22 » Kalk.

oder:

100 Pfd. Quarzsand,
30— 35 » trockene gerein. Soda,
35 » Kreide,
180 » Glasbrocken,
$\frac{1}{4}$ » Braunstein,
$\frac{1}{4}$ » Arsenik.

Man begreift leicht, dass bei Fensterscheiben, durch welche man immer hindurch sieht, alle Unreinigkeiten, Blasen, Rampen, Schlieren sehr auffallen, und deshalb eine gewissenhafte Läuterung in hohem Grade motivirt ist.

Die Analyse des Fensterglases ergab:

Fensterglas:

Analytiker:	Dumas.						
Art des Glases.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kieselerde	69,65	69,25	68,55	68,65	68,5	68,0	69,0
Natron .	15,22	11,30	12,88	17,70	13,7	10,1	11,1
Kalk . .	13,31	17,25	16,17	9,65	7,8	14,3	12,5
Thonerde	1,82	2,20	2,40	4,00	10,0	7,6	7,4

Die Nummern 1. bis 6. sind französische Sorten; Nr. 7. ein englisches Glas. —

Woraus das Verhältniss

des Sauerstoffs:

Nr.	der Kieselerde.	zu dem der Metalloxyde MO.	zu dem der Metalloxyde M_2O_3.
1.	36,22	7,69	0,85
2.	36,01	7,81	1,02
3.	35,64	7,91	1,12
4.	35,70	7,27	1,86
5.	35,62	5,70	4,66
6.	35,36	6,66	3,54
7.	35,88	6,41	3,45

und das

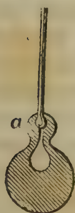
Aequivalentverhältniss:

in Nr. 1. 63 SiO_2 + 28 MO + M_2O_3
» » 2. 56 SiO_2 + 24 MO + M_2O_3
» » 3. 54 SiO_2 + 24 MO + M_2O_3
» » 4. 30 SiO_2 + 12 MO + M_2O_3
» » 5. 12 SiO_2 + 4 MO + M_2O_3
» » 6. 16 SiO_2 + 6 MO + M_2O_3
» » 7. 16 SiO_2 + 6 MO + M_2O_3

Die Fensterscheiben werden entweder durch Blasen und Bearbeiten an der Pfeife allein, oder nach der jetzt allgemein herrschenden Methode durch zwei ganz getrennte Processe hergestellt, das Blasen und das Strecken. Fabrikate der ersten Art heifsen Mondglas, der zweiten Art gestrecktes Glas oder Walzenglas.

Bei der Bereitung des Walzenglases wird zuerst an der Pfeife ein Hohlcylinder, die Walze, geblasen. Dieser Hohlcylinder wird alsdann in einer besonderen Arbeit der Länge nach aufgeschnitten und flachgelegt, gerade so, wie man eine Rolle Papier auf dem Tische ausbreitet (strecken). Der erste Anfang des Walzenblasens ist ganz wie der einer Flasche, indem der Bläser zuerst durch die bereits beschriebenen Operationen einen hohlen Glasballon, Fig. 86, anfertigt. Wesentlich ist, dass derselbe vermittelst eines Halses an der Pfeife hängt, dass er hinreichend Glasmasse enthält und dass diese Glasmasse vorzugsweise in dem Boden oder vorderen Theile zusammengedrängt ist, weil von da aus das Auftreiben und Verlängern zur Walze stattfindet. Die weiteren Operationen folgen sich so, dass der Glasballon zuerst auf den Durchmesser des künftigen Cylinders, dann auf dessen Länge gebracht wird. Nach gehörigem Anwärmen hält der Bläser den Glasballon lothrecht über seinem Kopf und bläst kräftig Luft ein. Der dicke Boden widersteht dem Auftreiben länger, als der dünnere Hals, und bewirkt durch seine bedeutende Schwere eine abgeplattete Form, Fig. 87. Sobald die Glasmasse den richtigen Durchmesser erreicht hat, wird die Pfeife gesenkt, und in die umgekehrte Lage gebracht, inzwischen ist der Hals erstarrt, und kann seine Form nicht mehr verändern; wenn daher aufs Neue die Luft eingeblasen wird, so kann sich nur der Boden

Fig. 86.



ausdehnen, weil dieser vermöge seiner Dicke noch hinreichend heifs

Fig. 87.

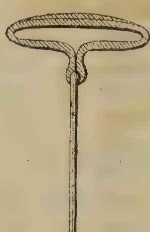


Fig. 88.

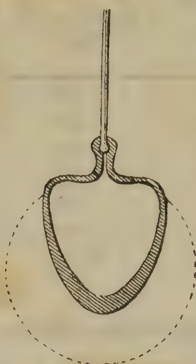
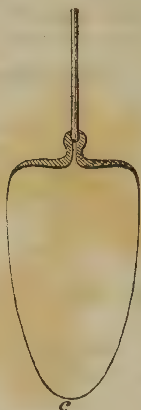


Fig 89.



geblieben ist. Damit nun keine kugelförmige Auftreibung (wie die punktirte Linie, Fig. 88, andeutet) entsteht, so ist es nöthig, dass der Bläser während des Aufblasens zugleich schwenkt. Die Hitze reicht so weit zu, um das Glas in die Gestalt. Fig. 88, zu bringen. Durch wiederholtes Anwärmen, Aufblasen und Schwenken, welches nicht blofs pendelartig, sondern auch im Kreise herum geschieht, bildet sich diese nach und nach zu der Zuckerhutform, Fig. 89, aus. Es erfolgt nunmehr das Oeffnen, welches an der dünnsten Stelle nämlich bei *c* geschieht. Zu dem Ende wird das Arbeitsstück mit der Pfeife horizontal, und zwar so durch die Arbeitsöffnung in das Feuer gehalten, dass nur eben die Kuppe bei *c* glühend wird und erweicht. Während dessen wird die Pfeife um ihre Achse gedreht, damit die Anwärmung gleichmäfsig geschieht und zugleich Luft eingeblasen. Dadurch findet sogleich eine Auftreibung der Spitze Statt; es entsteht daselbst eine kleine kugelige Blase, die sich an dem vorderen Theile, wo sie am schwächsten und heifsesten ist, immer weiter und weiter aufbläht, und endlich mit einem starken Knall zerplatzt. Die zerrissenen Lappen schmelzen sogleich mit dem Rande zusammen, und wo dieses ausbleiben sollte, werden sie mit der Scheere weggenommen. So entsteht der offene Zuckerhut, Fig. 90. Um diesen vollständig in die Cylinderform überzuführen, wird die vordere Hälfte aufs Neue angewärmt, und das Arbeitsstück durch die Pfeife in Rotation versetzt. Auf diese Weise weitet sich die Spitze vermöge der Centrifugalkraft zum Cylinder, Fig. 91, aus. Durch Schwenken erhält diese Ausweitung mehr Regelmäfsigkeit, und die Cylinderfläche mehr Gleichförmigkeit.

Es bleibt nun noch übrig, den fertigen Cylinder von dem oberen nicht dazu gehörigen Theile, also von dem flachen Theile des Halses abzuschneiden. Der mittlerweile erkaltete Cylinder wird deshalb, wie Fig. 92 zeigt, auf der Trennungslinie mit der Kante eines gekrümmten, glühenden Eisenstabes erhitzt, und mittelst eines Tropfen Wassers abgesprengt, und auf demselben Wege der Länge nach aufgeschnitten, Fig. 93. Man bemerkt alsdann, dass die beiden Kanten des Längen-

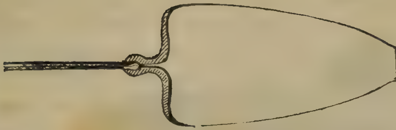


Fig. 90.

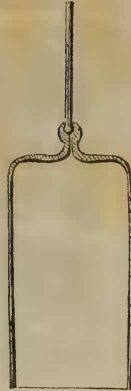


Fig. 91.

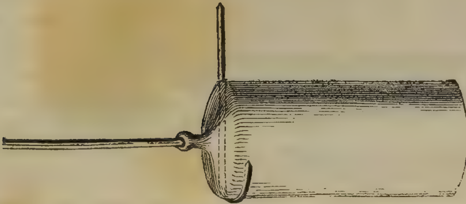


Fig. 92.

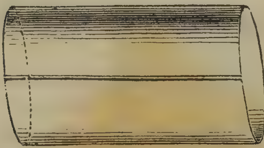


Fig. 93.

schnittes wegen der in dem ungekühlten Glase herrschenden Spannung um einige Linien über einander treten. Ein Gehülfe nimmt den Cylinder mit einem hölzernen Stock auf und bringt ihn in den Kühlofen, während der Bläser einen neuen beginnt und sofort, bis der Kühlofen angefüllt ist.

Der Umfang dieser Cylinder giebt die lange Seite, seine Höhe die Breite der künftigen Glastafel. Es bedarf keiner besonderen Auseinandersetzung, dass es eine grofse Kostenersparniss ist, nur grofse Cylinder und grofse Tafeln zu fertigen, und daraus die kleineren je nach Bedürfniss zu schneiden. Das am meisten übliche Format ist daher ungefähr 40 Zoll Höhe bei 10—12 Zoll Durchmesser.

Das Blasen der Cylinder gehört mit unter die schwierigsten Glasarbeiten, weil es in gleich hohem Grade die Geschicklichkeit, die Muskelkraft und die Lunge des Arbeiters in Anspruch nimmt; denn die grofse Regelmäfsigkeit, sowohl in der Gestalt, als der Wandstärke, wie sie unerlässlich ist und wirklich erreicht wird, setzen eine rasche und sichere Hand voraus, welche sich anzueignen dem Arbeiter um so schwieriger wird, als er mit einem nicht unbedeutenden Gewichte zu thun hat. Da ein Cylinder 40 Zoll Höhe und die Pfeife gleiche Länge haben, so ist die einfache Mannshöhe für das Schwenken nicht ausreichend; darum ist in dem Boden des Arbeitsplatzes ein ziemlich breiter Canal, die sog. S c h w e n k g r u b e angebracht, vor oder über welcher der Arbeiter steht [1]).

Nach dem Erkalten des Kühlofens kann zum S t r e c k e n der gekühlten Cylinder, welches in einem besonderen Locale und in besonderen Oefen vor sich geht, geschritten werden. Fig. 94 ist ein senkrechter und perspectivischer Durchschnitt des Ofens; Fig. 95 ein horizontaler Durchschnitt in der Höhe der Arbeitssohle. Ein solcher

---

[1]) Es mag hier gelegentlich erwähnt werden, dass die Lampencylinder, Glasglocken für Uhren etc. ganz nach derselben Methode verfertigt werden.

Ofen hat drei Hauptabtheilungen. Die untere *A*, welcher die ganze

Fig. 94.

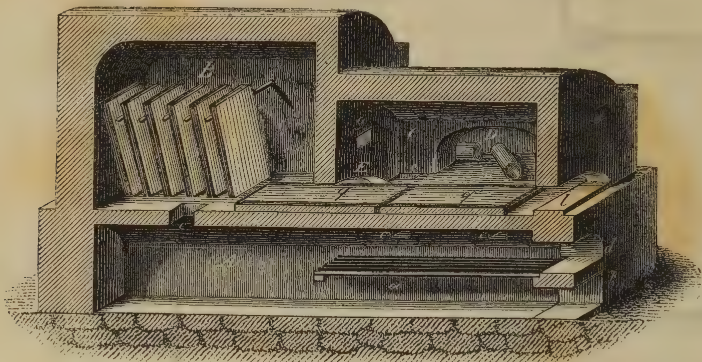
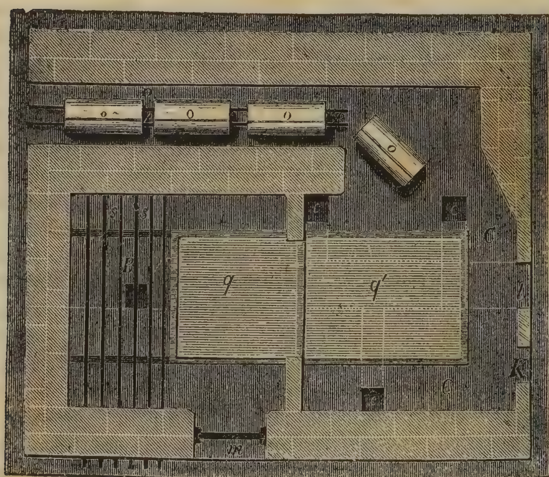


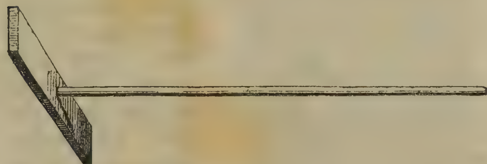
Fig 95.



Länge und Breite einnimmt, ist der Feuerraum. Sie wird durch die Arbeitssohle von den beiden oberen geschieden, von denen die höhere *B* der Kühlofen für die fertigen Glasplatten, und der flach gewölbte Raum *C* der eigentliche Streckofen ist. Hinter den beiden oberen Hauptabtheilungen her führt der Canal *D*, welcher in dem Streckraume *C* ausmündet. Auf dem Roste *a*, welcher an die Schüröffnung *d* und das Aschenloch *b* stöfst, wird ein lebhaftes Flammfeuer unterhalten, welches durch die Oeffnungen *cccc*, als ebenso viele Flammenzungen, in die oberen Abtheilungen tritt. Drei dieser Oeffnungen gehen in den Streckraum, eine in den Kühlofen. Jener empfängt daher bei weitem die meiste Hitze, dieser viel weniger, am wenigsten der Canal *D*, in welchem die Hitze von Innen nach Aufsen abnimmt, so dass er an dem äufseren Ende nicht mehr als die gewöhnliche Temperatur hat. Die Hitze des Streckraumes geht theils durch *g* und *E* in den Kühlofen, theils in den Canal *D*, und wird von da nach Aufsen abgeleitet. Die

Kunst besteht darin, das Feuer so zu reguliren, dass die eingebrachten Cylinder eben hinreichend erweichen, um sich bequem biegen zu lassen, aber nicht mehr; und dass die fertigen Glastafeln in dem Kühlofen so heiſs werden als möglich, ohne sich zu biegen. Der wesentlichste Theil ist übrigens die Streckplatte *q'*; sie ist eine aus Hafenmasse in einen gusseisernen Rahmen geformte Platte, welche mit groſser Sorgfalt gearbeitet werden muss, und nach dem Brennen eben geschliffen wird. Da sie die Glastafeln doch leicht ritzt oder sonst beschädigt, so pflegt man nicht unmittelbar auf derselben, sondern auf der ersten Glastafel zu strecken, welche zu dem Ende als Unterlage liegen bleibt, und das Lager heiſst. Diese Lager gehen sehr bald in den Zustand der Entglasung über und werden ausgewechselt, sobald sich ihre Oberfläche rauh zeigt. Der Ofen hat, wie Fig. 94 zeigt, drei Arbeitsöffnungen. An der Einmündung des Canals *D* befindet sich ein Gehülfe, der die Cylinder in gleichem Schritte auf den Eisenschienen *p* einbringt und vorwärts schiebt, als sie von dem Strecker, welcher bei *l* aufgestellt ist, verarbeitet werden. Der den Kühlofen versehende Arbeiter befindet sich vor der Oeffnung *m*. *K* ist nur eine Hülfsöffnung, welche zum Reguliren des Feuers und dergleichen gebraucht wird. Diese drei Personen arbeiten sich einander in die Hand. Die Cylinder *oo* kommen in dem Maaſse, als sie vorrücken, an immer heiſsere Stellen des Ofens und sind gerade in dem richtigen Zustande der Erweichung, wenn sie in dem Streckraume, also in dem Bereiche des Streckers ankommen. Sie werden von diesem sofort auf die Streckplatte *q'* gehoben, wo sie sich von selbst öffnen, und von selbst auseinander sinken, worauf sie von dem Strecker mittelst des Polirholzes, Fig. 96, vollends geebnet und gleichsam geglättet werden. Der vordere Theil dieses Werkzeuges muss von Holz seyn; es wird dadurch zwar angebrannt, gleitet aber in Folge dessen so sanft über das Glas, als ob es mit Fett bestrichen wäre, was wesentlich zur Erhaltung der Glasfläche beiträgt. Die fertige Glasplatte wird durch *e* hindurch auf die zweite Streckplatte *q* in den Kühlofen geschoben, wo sie wegen der geringeren Hitze alsbald erstarrt, und durch den Arbeiter bei *m* mittelst einer Gabel aufgerichtet und an die Eisenstäbe *ss* angelehnt werden kann. Nach je 30—40 Tafeln, welche zusammen einen Pfeiler bilden, wird ein folgender Eisenstab eingeschoben, und so fort, bis der ganze Kühlofen gefüllt ist. Nunmehr ist die Streckarbeit beendigt, alle Zugänge der Feuerung des Ofens werden geschlossen, und dieser mit seinem Inhalte sich selbst überlassen, bis er vollständig erkaltet ist, worauf die fertigen Glasplatten herausgenommen werden.

Fig. 96.

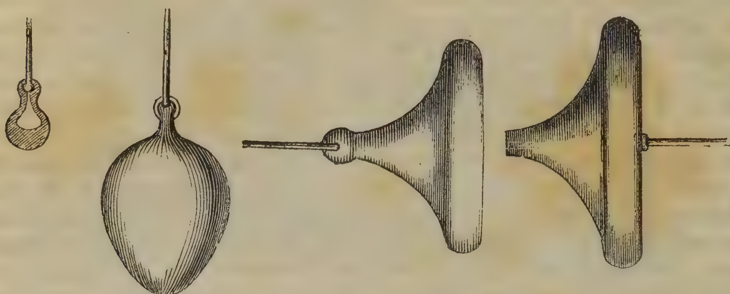


Bei dem Mondglasmachen sind, wie bemerkt, zwei getrennte Processe nicht vorhanden. Das Glas wird im Gegentheile zuerst zu einem abgeplatteten Ballon ausgeblasen, welcher dann geöffnet, an dieser Oeffnung nach und nach erweitert, und endlich, obgleich in einem besonderen Ofen, aber doch in einer Arbeit weg zu einer kreisrunden Scheibe abgeflacht wird.

Der Glasbläser fasst eine entsprechende Menge Glas und bereitet

diese auf die bereits beschriebene Weise zu, wie in Fig. 97. Die Glasmasse wird dann aufgewärmt, und zu einer Art Sphäroid, Fig. 98,

Fig. 97. Fig. 98. Fig. 99. Fig. 100.



aufgeblasen. Dadurch dass der Bläser die gröſsere vordere Hälfte bei wagerechter Lage der Pfeife in die Flamme des Arbeitsloches hält, und in rasche Achsendrehung versetzt, entsteht die abgeplattete Form, Fig. 99. Denn da der Hals wenig oder nicht erhitzt wird, so kann nur der vordere Theil nachgeben, und muss sich vermöge der Schwungkraft flach in die Breite ziehen. In diesem Zeitpunkte heftet ein Gehülfe ein Nabeleisen an den Mittelpunkt des Bodens und sprengt den Hals von der Pfeife ab. Der Ballon ist nun befestigt, wie Fig. 100 zeigt, und der Arbeiter säumt nicht, soweit es die Hitze noch erlaubt, die Halsmündung auszuweiten, so dass das Ganze ungefähr die Form Fig. 101 annimmt. Er tritt sofort mit dem schon weit geöffneten Ballon vor den Auflaufofen, Fig. 102. Es ist dies eine Art Flammofen, welche in der Richtung, in der sich der Arbeiter befindet, eine lebhafte Flamme von ziemlichem Umfange ausspeit. Diese tritt aus der runden, mit feuerfesten Steinen eingewölbten Oeffnung *a*, anfangs horizontal und biegt sich dann in dem Kamine auf, welcher über dem Ofen an der vorderen Mauer *d* steht. Zwischen diese Mauer und die Oeffnung *a* hält nun der Arbeiter den Ballon, welcher somit die volle Flamme von vorne empfängt — und lässt denselben vermittelst der Pfeife, welcher auf dem gebogenen Eisenstabe *b* ruht, mit aller Schnelligkeit, deren er fähig ist, um die Achse laufen. Die Schwungkraft ertheilt den Glastheilchen das Bestreben, sich von der Umdrehungsachse, wie in einer Schleuder, nach der Richtung der Tangente zu entfernen. In Folge dessen erweitert sich anfangs die Mündung, deren Rand zuerst von der Flamme getroffen wird und erweicht. Sobald die Mündung den Durchmesser des Ballons erreicht hat, wird auch dessen Boden glühend, und erweicht; dadurch wird die ganze Glasmasse befähigt, den bewegenden Kräften nachzugeben, und sich in einer

Fig. 101.

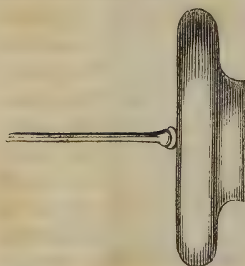
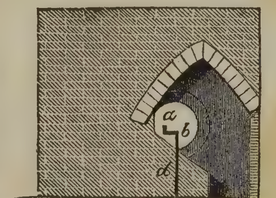


Fig. 102.



Ebene auszubreiten, welche senkrecht auf der Drehungsachse steht. In der That sieht man den Ballon, nachdem ihn das Feuer erreicht hat, sich alsbald entfalten, und in wenigen Augenblicken zu einer völlig ebenen kreisrunden Scheibe, Fig. 103, abflachen. Wie man sieht, bildet der Rand des Ballons, also der Theil, der die meiste Glasdicke hat, den Umfang der Scheibe; so geschieht es, dass dieselbe viel gleichmäfsiger in der Dicke ausfällt, als man auf den ersten Blick erwarten sollte. Nur in dem Mittelpunkte, wo die Centrifugalkraft und folglich die Ausdehnung am schwächsten ist, bildet sich eine Anschwellung, welche an der Anheftestelle des Nabeleisens in einen Knopf ausgeht, das »Ochsenauge«. — So lange die Scheibe weich ist, darf der Arbeiter natürlich nicht aufhören, sie fortwährend und kräftig rotiren zu lassen, denn mit dem Stillstehen würde sie sich augenblicklich zusammenfalten. Er transportirt sie daher unter fortwährender Achsendrehung von dem Auflaufofen nach dem Kühlofen, während dessen sie erstarrt, legt sie dann auf einem Bette von Asche oder Sand nieder und löst das Nabeleisen durch einen kurzen Schlag ab, worauf die fertige Scheibe in den Kühlofen gebracht wird.

Fig. 103.

Das Mondglasmachen ist die älteste Art der Verfertigung von Tafelglas, aber in Deutschland und in den meisten Ländern durch das gestreckte Walzenglas verdrängt worden. Eine bemerkenswerthe Ausnahme machte Grofsbritannien bis zum Jahre 1845, wo bis zu diesem Zeitpunkte kein anderes als Mondglas gefertigt wurde. Dies lag in der Art der Besteuerung des Tafelglases, welche von dem Producenten und zwar dem Gewichte nach erhoben wurde. Die Abgabe vertheilte sich daher um so mehr, und der Preis konnte um so niedriger gestellt werden, je dünner die einzelnen Tafeln angefertigt wurden, je mehr also auf den Centner gingen. Diesen Vortheil gewährt das Mondglas in ungleich höherem Grade. Seit die Abgabe von Fensterglas durch Sir Robert Peel in dem genannten Jahre aufgehoben wurde, haben sich die Britten mit Macht auf die Einführung des gestreckten Glases geworfen. Walzenbläser, die man zu diesem Zwecke von Belgien kommen liefs, erhielten anfangs bis zu 7 L. St. Wochenlohn. —

Aufser der gröfseren Dünne hat das Mondglas noch den Vorzug einer viel gröfseren Glätte und eines viel höheren Glanzes seiner Oberfläche, weil diese mit keiner rauhen Unterlage, wie es bei dem Strecken der Fall ist, in Berührung kommt. Auch ist das Mondglas viel ebener und folglich viel mehr frei von Wellen, welche die durch das Glas gesehenen Gegenstände verzerrt erscheinen lassen. Dagegen wird das Mondglas durch seine Scheibenform sehr kostspielig. Weil die Mitte oder das Ochsenauge herausfällt, so lassen sich aus einer solchen Scheibe nur kleinere Tafeln schneiden, welche wegen des krummen Randes eine ziemliche Zahl halbmondförmiger Abfälle übrig lassen. Das Ochsenauge wird gewöhnlich zu Strafsenlaternen gebraucht; alles Uebrige dagegen

muss wieder eingeschmolzen werden. Bei dem gestreckten Glase fällt dagegen nur der Kopf der Walzen ab.

Das Spiegelglas.

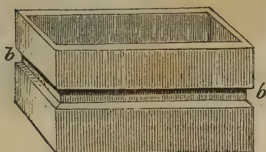
Die zu Eingang dieses Artikels erwähnten Glashütten in Sidon verfertigten zwar Spiegel aus einem undurchsichtigen schwarzen Glase, diese vermogten aber nicht die im Alterthume allgemein gebräuchlichen Metallspiegel zu verdrängen. Mit Blei belegte Glasspiegel werden zuerst von dem Franciskaner Joh. Peckham in seiner 1279 erschienenen »Perspectiva communis« erwähnt. Schon Porta und Garzoni reden im Anfange des 16. Jahrhunderts von einer Art Spiegel, nämlich von Glaskugeln, die mit Blei ausgegossen waren, und damals in Nürnberg fabrikmäſsig verfertigt wurden. Die Kunst der modernen Spiegelfabrikation, also die Kunst, ebene und mit Amalgam belegte Glasplatten zu machen, ist im 26. Jahrhundert von Venedig ausgegangen, kam von da 1765 nach Frankreich und wurde daselbst durch die Erfindung des Spiegelgusses von Abraham Thévart (1688) zu ihrer jetzigen Vollkommenheit gebracht. Von Frankreich, nämlich von St. Gobin, ging sie nach England über, wo noch vor dem Schlusse des letzten Jahrhunderts die erste Spiegelgieſserei zu Revenhead gegründet wurde.

Da diese Fabrikation in den verschiedenen Gieſsereien in Bezug auf das Technische in nichts Wesentlichem abweicht, so lassen wir statt einer allgemeinen Darstellung lieber die specielle Beschreibung der Spiegelhütte Revenhead bei St. Helene in Lancashire folgen. Diese Gieſserei, welche an dem südlichen Rande des nordwestlichen groſsen Kohlenbeckens von England liegt, ist in mehreren Nebengebäuden und einem Haupthüttengebäude enthalten, welches durch seine groſsen Dimensionen bekannt ist. Es bildet ein Rechteck von 250′ Länge und 70′ Breite im Innern. Dieser ganze Raum ist von einem einzigen Dache überspannt, welches von Gurtbögen ohne alle Säulen getragen wird. Es werden nämlich die beiden Längsseiten von je sechs Kühlöfen gebildet, welche mit besonderen Dächern versehen und dicht neben einander gereiht sind, und so eine Masse bilden, welche den Gurtbögen des Hauptdaches als Widerlage dienen. Die Mündungen der 12 Kühlöfen gehen in das Innere des Hüttenraumes, die Feuerung liegt zu beiden Seiten auſserhalb. Den beiden langen Seiten parallel in der Mitte der Hütte stehen in einer Reihe die vier Hauptöfen, nämlich zwei Schmelz- und zwei Läuterungsöfen. Auf diese Art bleiben zu beiden Seiten schmale Gassen, aber von der Länge der Hütte frei, in welchen eine Eisenbahn sich befindet, auf deren Schienen der schwere Gieſsapparat vor den Kühlöfen hin und her bewegt wird. In dem Fundamente ist ein groſser unterirdischer Canal angebracht, auf welchem die vier Hauptöfen stehen. Er dient zur Trockenerhaltung als Luftzufuhr und besonders als Aschenfall. Die Hauptöfen sind so gebaut, dass die Bänke genau in der Ebene des Fuſsbodens liegen. Der Rost, der sich durch die ganze Länge des Ofens erstreckt und zu beiden Seiten an zwei Schürlöchern endigt, scheidet den Aschenfall von der Pipe oder Feuergrube, welche bei der Heizung ziemlich bis zu gleicher Höhe mit den Bänken mit Kohlen gefüllt erhalten wird. Der Schmelzraum der Oefen bildet ein Rechteck, dessen kleine Seiten, welche die Schürlöcher enthalten, in ihrer ganzen Länge senkrecht sind, während die langen Seiten, woran die Häfen

stehen, oberhalb derselben zu einem Spitzbogen-Tonnengewölbe zusammengewölbt sind. Dieses Gewölbe ist so steil gehalten, dass dadurch das Einfallen von Glastropfen von der Decke vermieden ist. — Ueber jedem Hafen, deren sechs vorhanden sind, ist eine Arbeitsöffnung angebracht. Der obere Theil jedes Ofens, d. h. Alles, was über diesen Arbeitsöffnungen liegt, ist von einer Art Schornsteinbusen umfangen, welcher frei absteht und sich über dem Ofen zu einem Schornsteine zusammenzieht, der wenige Fufs über den Dachfirst endigt. Die Flammen und die Hitze, welche aus den Arbeitsöffnungen ausströmen, werden durch diesen Schornsteinbusen abgeführt, und dadurch eine sehr nützliche und nothwendige Ventilation bewirkt.

Die Schmelzöfen führen kegelförmige Häfen, unten eng und oben weit, welche von oben mit einer Art Kuppel bedeckt sind, und an deren Basis drei ziemlich grofse Löcher haben. Kuppel und Hafen sind aus einem Stücke gearbeitet und haben zusammen 60″ Höhe und ungefähr 30″ Durchmesser. Vermöge dieser Einrichtung sind sie von oben her geschützt (gegen hineinfallende Unreinigkeiten u. s. w.), während die Flamme doch frei von der Seite von drei verschiedenen Punkten aus Zutritt zu dem Innern hat.

Fig. 104.



Die Läuterungsöfen enthalten Wannen von der Einrichtung der Figur 104. Die Falze b dient zum Eingriff der Wangen derjenigen grofsen Zangen, womit sie gefasst und gehoben werden. Sie sind bedeutend kleiner als die Häfen, und zwar in dem Verhältnisse, in welchem das Volum des rohen Satzes abnimmt, wenn er zu fertigem Glase zusammengeschmolzen ist. Jede Wanne fasst gerade so viel Glas, als man jedesmal zum Guss einer Spiegeltafel nöthig hat. Die Frontmauer des Ofens ist für jede Wanne mit einer kleinen Arbeitsöffnung und mit einem Aufbrechloch versehen, so dass man die Wanne bequem aus dem Ofen fahren kann. Da dieses bei jedem Guss geschieht, so sind diese Aufbrechlöcher nicht vermauert, sondern mit beweglichen Platten zugestellt.

Zur Heizung, welche durchweg mit Steinkohle geschieht, verwendet man eine Stückkohle mit langer Flamme, welche an Ort und Stelle 10 — 14 Schillinge per Tonne kostet. Man consumirt jährlich 16,000 Tonnen oder 358,000 Ctnr. zu dem beiläufigen Werthe von 8000 L. St., womit gegen 400,000 □′ Glastafeln erzeugt werden.

Die Masse ist, wie in allen Spiegelfabriken Englands und den meisten auf dem Continente ein Natron-Kalkglas. Es wird theils aus Soda allein, theils mit Zusatz von Glaubersalz verschmolzen. — Obgleich die Potasche ein viel schöneres und besonders weifseres Glas liefert, so ist doch ihr Preis für die meisten Oertlichkeiten gegen den der Soda zu grofs.

In Ravenhead verschmilzt man ausschliefslich Soda, welche mit Sand und Kalkstein den Satz bildet. Die Soda ist calcinirte und zwar eine sehr reine und hochhaltige Sorte. Der wöchentliche Verbrauch ist 10 Tonnen, also wenigstens für 5000 L. St. jährlich.

Der Sand kommt von den Küstenstrichen aus der Nachbarschaft und wird auf der Hütte gewaschen. Er ist alsdann immer noch röthlich gelb und dem Anscheine nach nicht frei von Eisen.

Der Kalk ist nicht Kreide, sondern ein gewöhnlicher derber gelbgrauer Kalkstein von einer seltenen Reinheit. Er wird nicht vorher gebrannt, sondern zu Nuss- bis Ei-grofsen Stücken gepocht und dem Satze im natürlichen Zustande zugefügt.

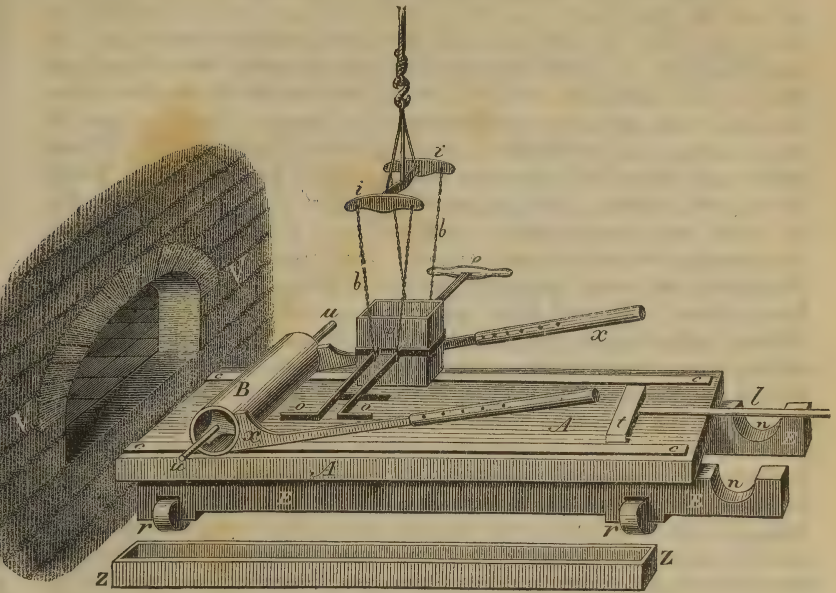
Da diese Fabrik nur ihre eigenen Glas-Abfälle verarbeitet, welche völlig rein und immer von gleicher Qualität sind, so brauchen die Glasbrocken, welche in Stücken von 4 — 5 □″ zugesetzt werden, weder gewaschen noch sortirt zu werden.

Das Glas, welches man aus diesen Materialien erzeugt, hat einen ziemlich bemerklichen, unangenehm blaugrünen Farbenton und steht in dieser Beziehung hinter dem Fabrikate der meisten anderen Hütten, besonders derjenigen zurück, in welchen man Potasche verschmilzt. — Nach geschehener Schmelzung, welche 18 Stunden erfordert, schafft man die Glasmasse aus den Häfen der Schmelzöfen in die Wannen des nächsten Läuterofens mittelst grofser kupferner Löffel, die an einem wenigstens 12 Fufs langen Stiele befestigt sind. Zur Handhabung eines solchen Löffels sind je drei Mann erforderlich; zwei davon halten irgend eine eiserne Stange, auf welcher der Löffel in der Gegend seines Schwerpunktes ruht; während ein dritter, gleichsam als Steuermann, am Ende des Stiels mittelst eines kleinen Quergriffs die Bewegungen zum Schöpfen und Entleeren ausführt. Sobald der Löffel gefüllt ist, begeben sich die drei Arbeiter im Geschwindschritt nach dem Läuterofen, um das Glas so wenig wie möglich erkalten zu lassen. Die Läuterungszeit beträgt etwa 6 Stunden, so dass man, da die Hütte ein doppeltes Schmelz-, Läuter- und Giefssystem umfasst, täglich zweimal, Morgens und Abends, giefsen kann.

Die Form, worauf die Glastafeln gegossen werden, ist eine massive Metallplatte *A*, Fig. 105, deren Oberfläche auf der Hobelmaschine geebnet und geschliffen ist. Sie bildet die eine Fläche der Glastafel, die andere Fläche wird durch eine ebenfalls abgedrehte metallene Walze *B* geformt, welche das flüssige Glas auf der Platte *A* ausbreitet. Die Dicke der Glastafel wird durch die beweglichen Schienen *cc* bestimmt. In Ravenhead ist die Giefsplatte von Gusseisen 8″ stark und grofs genug, dass man Glastafeln von 15′ Länge und 8′ Breite darauf giefsen kann. Die bedeutende Stärke ist nothwendig, damit sich die Metallplatte durch die einseitige Erhitzung an ihrer Oberfläche nicht werfen kann. Es sind deren zwei vorhanden, für jede der vorhin erwähnten Eisenbahnen eine. Sie sind auf einem eisernen vierräderigen Gestell so aufgezogen, dass sie mit ihrer Länge die Eisenbahn kreuzen, völlig horizontal und zugleich mit der oberen gehobelten Fläche genau in einer Ebene mit der Sohle der Kühlöfen liegen. Wird daher die Giefsplatte, wie unmittelbar vor dem Guss geschieht, vor das Mundloch des betreffenden Kühlofens gefahren, so stöfst sie dicht an und bildet gleichsam nur eine Fortsetzung der Ofensohle; man kann also die fertige Glasplatte bequem, und was die Hauptsache ist, ohne wesentliche Verbiegung in den Ofen schieben. Die Walze ruht nicht wie in der Abbildung auf den Einschnitten *nn* des Gestells, sondern auf einem besonderen Gestelle oder Bock von gleicher Höhe mit der Giefsplatte. Zur Handhabung der glühenden Wanne und zum Ausgiefsen derselben dient ein Krahn mit Zange (*o*, *b* und *i* in der Abbildung), welche ebenfalls auf einem Gestelle mit Rollen fortbewegt und an jedem Kühlofen

zur Seite der Mündung mittelst in die Mauer eingelassener Ringe und Haken befestigt werden.

Fig. 105.



Zur Ausführung eines Gusses, d. h. zur Begiefsung der Giefstafel, zur Handhabung der Giefswanne und des Krahns nebst Zubehör gehört eine Mannschaft von 15 Köpfen unter einem Obmanne. Diese sind, jeder für seine specielle Verrichtung, gleichsam militärisch eingeübt und verrichten diese so schwierige, als imposante Operation zugleich mit gewandter Kraft, mit schweigender Präcision, einem bewunderungswürdigen Ineinandergreifen, einer Sicherheit und besonders einer Schnelligkeit, welche jede Beschreibung überflügelt. Sie zerfällt: in das Ausfahren der Wanne aus dem Ofen und das Hinschaffen derselben zur Giefsplatte; in das Reinigen der Platte und der Wanne; in den eigentlichen Guss und endlich in das Einbringen der fertigen Glastafel in den Kühlofen.

Zu der ersten Verrichtung dient eine Wagenzange mit einem Maul von der Gestalt eines viereckigen Rahmens, welcher gerade in den Falz der Wanne passt — und eine Wagenschaufel, beide auf zweiräderigen Gestellen. Die eiserne Platte der Schaufel, worauf nachher die Wanne zu stehen kommt, geht vor den Rädern dicht über den Boden her.

Ist die Vorstellthür weggenommen, so wird die Wagenzange eingeführt, über die frei in der Oeffnung stehende Wanne herabgeschoben, geschlossen und die Wanne durch die Arbeiter, welche mit ihrem Gewichte auf die langen Hebelarme der Zangenschenkel drücken, von der Bank (an welche sie ziemlich fest angefrittet ist) losgebrochen und gelüftet. In diesem Augenblick unterfährt eine andere Abtheilung Arbeiter die schwebende Wanne mit der Wagenschaufel, welche in Bereitschaft stand, während zu gleicher Zeit die Zange loslässt. Die auf der Schaufel freistehende, weifsglühende, eine enorme Hitze ausspeiende Wanne wird nunmehr in raschem Schritt nach der Gussplatte gefah-

ren, woselbst die Mannschaft und alles Andere zu ihrem Empfang und zunächst zu ihrer Reinigung bereit ist.

Die Wanne ist nämlich von Aufsen mit anhängenden Unreinigkeiten und die Oberfläche des Glases im Innern mit etwas Glasgalle bedeckt, und stöfst fortwährend einen deutlichen weifsen Rauch aus, der wahrscheinlich aus verflüchtigtem Alkalisalze besteht. Die zu giefsende Tafel würde unfehlbar verderben, wenn jene auf die Giefsplatte fallen, oder die Galle unter das ausfliefsende Glas kommt. Sobald daber die schon vorher am Krahnbalken niedergelassene Giefszange die Wanne erfasst und einige Fufs über den Boden gelüftet hat, halten die Arbeiter dieselbe mittelst der Zangengriffe neben der Giefstafel, so dass sie schief und geneigt hängt, während zwei Arbeiter die Aufsenseite mit stumpfen Besen fegen und zugleich der Vormann die Galle von der Oberfläche mit einer krummen kupfernen Klinge sorgfältig über den Rand schiebt. Hierauf führt man die an ihren Ketten schwebende Wanne senkrecht über die Giefstafel; die Walze liegt schon bemannt an der einen dem Kühlofen zugekehrten Kante der Platte bereit; nach einigen pendelartigen Schwingungen hin und her wird die Wanne rasch umgekippt und der schon ziemlich zähflüssige Inhalt dicht vor die Walze entleert, welche sich in demselben Momente in Bewegung setzt und nachdem sie ihren Lauf vollendet, in den Tragbock fällt. Die Glasmenge in der Wanne ist so gegriffen, dass die Spiegelplatte kürzer ausfällt, als die Giefsplatte und folglich nichts überfliefst. Unmittelbar darauf, ehe das Glas erkaltet, legt eine neue Abtheilung der Mannschaft Hand an, um die zuletzt gebildete Kante der Glastafel über ein als Lineal aufgelegtes Stück Quadrateisen $1\frac{1}{2}$ oder 2 Zoll hoch aufzubiegen. Dieser aufgebogene Rand dient nämlich als Stützpunkt, um ein Eisen von der Gestalt eines Rechens ohne Zinken anzustemmen, und damit die mittlerweile hinreichend steif gewordene Glastafel in den Kühlofen zu schieben, was die Kraft von drei Mann erfordert. Die Sohle des Kühlofens ist mit Sand bestreut, dessen runde Körner als Reibungsrollen wirken und dadurch Verbiegungen und grobe Verletzungen der Oberfläche verhindern. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass die entleerte Wanne augenblicklich, ehe sie die Glühhitze verliert, in den Ofen zur neuen Läuterung zurückgefahren wird.

Jeder Kühlofen hat zwei Feuerungen und fasst drei Glastafeln; die Sohle hat die Gestalt eines grofsen Rechtecks, ist flach überwölbt und muss vor dem Gufs mittelst seiner zwei Feuerungen, welche an einer und derselben schmalen Seite und aufserhalb der Hütte liegen, genau bis auf die Temperatur der eben gegossenen Platte vorgeheizt seyn. Sobald die drei Platten darin placirt sind, werden alle Zugänge vermauert und das Glas einige Tage lang der freiwilligen Abkühlung überlassen. Man begreift nämlich, dass nur sehr gut gekühltes Glas den Angriff des Schleifsandes ertragen kann, ohne zu reifsen.

Die ganze Operation, vom Ausfahren der Wanne an, bis zum Einschieben der Platte in den Kühlofen, dauert nicht mehr als 5 bis 8 Minuten. Die rohen Glastafeln, sowie sie aus dem Kühlofen gefahren werden, zeigen nichts weniger, als die Glätte der beiden Metallflächen, von denen sie geformt sind. Sie haben ein welliges Ansehen, fast wie gehämmert, und lassen einen gegenüber befindlichen Gegenstand nur in sehr undeutlichen und sehr verzerrten Umrissen erkennen, wozu auch die bedeutende Stärke (von 5 Linien) das ihrige beiträgt.

Die Tafeln werden daher in die Beschneidezimmer gebracht, wo die Glaser mit Diamant und Lineal die wulstigen und unregelmäfsigen Ränder abnehmen. Die beschnittenen Tafeln kommen sofort in die Schleiferei, wo sie drei Instanzen zu durchlaufen haben, nämlich:

1) das Rauhschleifen durch Maschinen und Sand;
2) das Feinschleifen durch Handarbeit und Schmirgel;
3) das Poliren durch Maschinen und englisch Roth.

Die Maschinen, welche durch Dampf getrieben werden, sind von einer sehr sinnreichen Einrichtung, welche die Thätigkeit des Handschleifers in allen Einzelnheiten nachahmt. Wir unterlassen, in eine nähere Beschreibung derselben einzugehen, da dieser Gegenstand zu sehr aufserhalb des Gebietes dieses Artikels liegt. Bei dem Schleifen wird von jeder Glastafel durchschnittlich die Hälfte ihrer Dicke weggenommen; sie vermindert sich sogar zuweilen von 5 Linien zu 2. Wenn eine Fabrik jährlich 400,000 Quadratfufs Glas erzeugt, wie die in Ravenhead, so wiegen diese circa 16,000 Centner, davon gehen 8000 Ctnr. mit wenigstens 1300 Ctnr. Natron verloren; 1300 Ctnr. Natron entsprechen aber 2700 Ctnr. käuflicher calcinirter Soda, im Werth von wenigstens 1200 Pfd. St.

Es ist demnach aufser allem Zweifel, dass durch Zugutmachen dieser Glasmasse von 8000 Ctnr., welche mit allen Unkosten des Schmelzens, Giefsens und Schleifens behaftet ist, der Preis der Spiegel in einem Grade herabgedrückt werden kann, der auch den Absatz ungemein erweitern und auf den Vertrieb überhaupt vom entschiedensten Einfluss seyn muss. Nichts desto weniger lässt man in Ravenhead und so viel wir wissen, auch in den übrigen Spiegelgiefsereien, dieses werthvolle Material unbenutzt wegfliefsen, obgleich das Gemenge von Schleifmehl und Sand mit einem Zusatze von Soda und Kalk, wenn auch als ein Glas von geringerer Qualität zu Gut gemacht werden könnte.

Die polirten Glastafeln werden nun ein zweites Mal — und zwar nach Maafsgabe der Fehler, welche erst durch die Politur zum Vorschein kommen und sichtbar werden — beschnitten. Ein grofser Theil wird ohne Weiteres als Spiegelscheiben verkauft; alle zu eigentlichen Spiegeln bestimmten Tafeln müssen noch mit dem Beleg versehen werden. Dies geschieht auf dem Belegtische, einer Billard ähnlichen Tafel aus einer 5 Zoll starken, völlig eben geschliffenen Schieferplatte, welche in einem gusseisernen Rahmen so auf dem Untergestelle angebracht ist, dass sie vermittelst Charnieren und Gradbogen in einen beliebigen Winkel gestellt werden kann. Auf dieser Tafel wird das Staniol ausgebreitet, glatt gestrichen, anfangs mit wenig Quecksilber benetzt und dann so viel Quecksilber ausgegossen, als vermöge der Adhäsion auf dem Zinn stehen bleibt. Das Quecksilber bildet eine mehrere Linien hohe Schicht, auf welche die Spiegeltafel — wegen der stets unreinen Oberfläche des Metalls nicht flach aufgelegt werden darf. Die sorgfältig gereinigte Tafel wird vielmehr, die Kante voran, zwischen der Oberfläche des Quecksilbers und der Stanioltafel in schwach geneigter Stellung langsam vorgeschoben, und zwar so, dass die Kante stets unter dem Spiegel des Quecksilbers fortrückt, ohne aber das Staniol zu berühren. Ist die Tafel auf diese Weise aufgeschoben, so schwimmt sie auf dem überschüssigen Quecksilber, welches durch aufgelegte Gewichte und durch allmählige Neigung der Belegtafel nach und nach beseitigt wird.

Zuletzt bleibt nur noch das gebildete Amalgam an dem fertigen Spiegel haften.

Die beschriebene Spiegelfabrik von Ravenhead unterscheidet sich von denen auf dem Continente am meisten durch die Qualität des Glases.

In mehreren Gieſsereien stehen die Schmelzhäfen und die Läuterungswannen in einem und demselben Ofen neben einander. In der Spiegelgieſserei zu St. Gobin in Frankreich sind die Gussplatten und Walzen von Bronze, also viel kostspieliger.

Neuerdings hat man versucht, den durch Arbeit und Quecksilberverbrauch kostspieligen Amalgambeleg durch Versilberung der Silbertafeln zu ersetzen. Nach dem Patente von Dreyton versetzt man eine Auflösung von salpetersaurem Silber (Höllenstein) mit Ammoniak (Salmiakgeist) und fügt der filtrirten Flüssigkeit eine Auflösung von Cassiaöl in Weingeist[1]) zu; so erhält man die versilbernde Flüssigkeit. Sie hat die Eigenschaft, durch einen Zusatz der reducirenden Flüssigkeit — einer Lösung von 1 Maaſstheil Gewürznelkenöl — ol. caryophyllorum, in 3 Maaſstheilen Weingeist — metallisches blankes Silber abzusetzen. Wie man sieht, besteht das Princip darin, dass die Fällung des metallischen Silbers ohne alle Gasentwickelung stattfindet. Die Versilberung geräth um so besser, je langsamer sie bewerkstelligt wird. Sie ist so dünn, dass der Quadratfuſs nur 12 bis 18 Gran wiegt, woraus man ihre Wohlfeilheit begreifen wird. Bis jetzt ist es der neuen Methode nicht gelungen, den kostspieligeren Amalgambeleg zu verdrängen, wahrscheinlich aus dem Grunde, weil die Versilberung besonders auf groſsen Flächen leicht fleckig ausfällt.

Die Analyse des Spiegelglases gab folgende Resultate:

Spiegelglas.

Analytiker:	Berthier.	Tassaert.	Dumas.		Berthier.	Peligot.
Art des Glases:	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kieselerde	72,0	76,0	75,9	73,85	68,6	67,7
Kali . .	—	—	—	5,50	6,9	21,0
Natron .	17,0	17,0	17,5	12,05	8,1	—
Kalk . .	6,4	6,0	3,8	5,60	11,0	9,9
Bittererde	—	—	—	—	2,1	—
Manganoxydul .	—	—	—	—	0,1	—
Thonerde	2,6	—	2,8	3,50	1,2	1,4
Eisenoxyd	1,9	1,0	—	—	0,2	—

Die fünfte Probe ist von einem venetianischen, Nro. 6 von einem geblasenen böhmischen, die übrigen von französischen Spiegeln.

Daraus ergiebt sich das Verhältniss des

[1]) Auf 1 Unze Höllenstein 3 Unzen Weingeist von 87 Proc. und 20—30 Tropfen Cassiaöl.

Nr.	Sauerstoffs der Kieselerde.	zu dem der Metalloxyde MO.	zu dem der Metalloxyde M_2O_3.
1.	37,44	6,59	1,54
2.			
3.	39,46	5,55	1,30
4.	38,40	5,61	1,63
5.	35,76	7,19	0,65
6.			

und das Aequivalentverhältniss:

in Nr. 1. $34\ SiO_2 + 12\ MO + M_2O_3$
» 2.
» 3. $50\ SiO_2 + 14\ MO + M_2O_3$
» 4. $34\ SiO_2 + 10\ MO + M_2O_3$
» 5. $90\ SiO_2 + 36\ MO + M_2O_3$
» 6. $125\ SiO_2 + 45\ MO + M_2O_3$.

II. Das bleihaltige Glas.

D. Das Krystallglas.

Für diejenigen Gegenstände des Luxus, welche sich durch hohen Glanz, starke Lichtbrechung und Farblosigkeit auszeichnen, wie Pokale, Karaffen, Flacons, Leuchter u. s. w. ist das Bleiglas ganz besonders durch diese Eigenschaften, sowie durch seine Weichheit (grofse Ritzbarkeit oder Schleifbarkeit) geeignet. Die Masse, welche dazu verwendet wird, heifst im engeren Sinne Krystallglas (bergkrystallartiges Glas), und wetteifert mit dem böhmischen Schleifglas, von welchem sie an Farblosigkeit und Härte, aber nicht an Lichtbrechungsvermögen und Leichtflüssigkeit übertroffen wird. Einmal mit der Natur des bleihaltigen Glases bekannt, war es leicht, die Bedingungen festzustellen, von denen seine Güte abhängt. Das kieselsaure Bleioxyd zeigt eine bemerkliche gelbe Färbung, wenn es als Bestandtheil eines Glases in einem gewissen Grade über das kieselsaure Alkali an Menge überwiegend wird; aufserdem tritt der eigenthümliche blaugrüne Ton des kieselsauren Natrons in Verbindung mit Bleiglas viel stärker hervor. Da nun die Krystallwaaren, um in gehörigem Glanze zu erscheinen, fast immer geschliffen, und darum sehr massiv gearbeitet werden müssen, so hat man noch mehr Grund, jene Färbung zu vermeiden, und Krystallglas nur aus Bleioxyd, Kali und Kieselsäure zusammenzusetzen, und in dem Verhältnisse derselben gewisse Grenzen nicht zu überschreiten.

In England und in den Steinkohlenländern überhaupt ist das Krystallglas das Material für die gewöhnlichen Hausgeräthe und vertritt mithin das bleifreie Hohlglas. Es wird in England Flintglas genannt (von Flint, der Feuerstein). Das Material ist gesiebter und gewaschener weifser Sand (Feuerstein ist nicht mehr gebräuchlich), Mennige und diejenige bessere Sorte Potasche, welche auf dem englischen Markte Perlasche genannt wird. Als Entfärbungsmittel dienen Salpeter, Braunstein und weifser Arsenik. Die meisten Sätze zu Krystallglas nähern

sich dem Verhältniss von 3 Thln. Sand, 2 Thln. Mennige und 1 Thl. Potasche, sind aber in jeder Hütte verschieden.

Die Eigenthümlichkeiten der Krystallglas-Fabrication beruhen auf der Leichtigkeit, mit der sich dieses Glas in dem Feuer, besonders in einer reducirenden Flamme braun färbt, wahrscheinlich durch Reduction von metallischem Blei in fein zertheiltem Zustande. Aus dieser Empfindlichkeit entspringt die Regel, das Bleiglas von der unmittelbaren Berührung mit der Flamme fern zu halten, und man bedient sich deshalb stets geschlossener Häfen. Den Schluss bildet eine Kuppel, welche nach der Seite zu mit einem Hals nach Art der Retorten versehen ist. Dieser kurze Hals ist gerade in die Arbeitsöffnung eingepasst und dadurch alle Communication mit dem Inneren der Häfen und dem Inneren des Ofens aufgehoben, während der Arbeiter doch leicht und bequem in das Innere des Hafens und zu der Glasmasse gelangen kann. Die Bedeckung des Hafens durch die Haube erschwert das Schmelzen, weil das Feuer nur durch die Hafenwände hindurch wirken kann, ungemein, so dass zum Fertigwerden des Bleiglases, seiner grofsen Leichtflüssigkeit ungeachtet, 48 Stunden gehören, Schmelzung und Läuterung zusammengenommen. Die mechanische Verarbeitung des Krystallglases geschieht nach denselben Grundsätzen, wie die des Hohlglases, vermittelst Blasen an der Pfeife, wobei das Aufwärmen nicht in der freien Flamme, sondern unter der Haube des Hafens geschieht. Ein wesentlicher Unterschied liegt jedoch in der häufigeren Anwendung der Formen, welche zuweilen ganz selbstständig auftreten. Da nämlich das meiste Bleiglas durch Schleifen verziert wird, so gewähren die Formen einen wichtigen Vortheil. Durch Anwendung derselben können die zu fertigenden Gegenstände schon in einer Gestalt erhalten werden, welche derjenigen sehr genähert ist, die sie durch den Schliff erhalten sollen. Man hat folglich nicht so viel Masse wegzuschleifen, als der Fall ist, wenn man die Gegenstände nur durch Blasen vorgebildet hat.

Bei der Zähflüssigkeit des Glases und seiner geringen Neigung, sich in die Conturen der Formen zu schmiegen, kann das Glas nicht schlechtweg in die Formen gegossen, sondern es muss mit Gewalt in dieselben gepresst werden. Sie sind metallene mehrtheilige Formen, welche durch Schrauben zusammengedrückt werden. Bei einfachen flachen Gegenständen, z. B. bei Tellern, ist die Form zweitheilig, und das in dieselbe gebrachte Glas wird zwischen den beiden Hälften mittelst Schrauben so stark gepresst, dass das Glas genau in alle Vertiefungen der Form tritt, und der überschüssige Theil aus den Fugen herausgedrückt wird. Hohle Gegenstände, z. B. eine Flasche, Fig. 106, werden an der Pfeife *g*, wie gewöhnlich vorbereitet, in die dreitheilige Form, Fig. 107, eingeführt, dann die Formtheile fest geschlossen und mit aller Kraft durch die Pfeife *g* Luft eingeblasen, bis das Glas in alle Winkel der Form eingetrieben ist, und endlich oben aufserhalb derselben die sog. Haube *q* entsteht. Der Bauchtheil der Form besteht aus einem Stück *aa* mit dem Boden *e*. Der Hals besteht jedoch aus zwei Hälften, welche sich nach der Linie *z* durch das Charnier *d* öffnen lassen, soweit es die Stiften *c* auf dem Bügel *i* erlauben. In diesem Zustande wird das Glas an der Pfeife eingeführt, dann die beiden Hälften zugeklappt, und mittelst der Schraube *nm* geschlossen. Die sog. Haube nebst der Pfeife, also alles oberhalb der Linie *x* befindliche Glas wird

weggeschliffen. In die Hülsen *h* werden hölzerne Handhaben zum Tragen der Form befestigt.

Fig. 106.

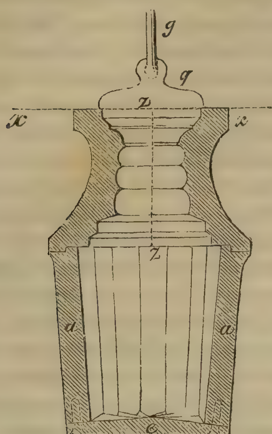
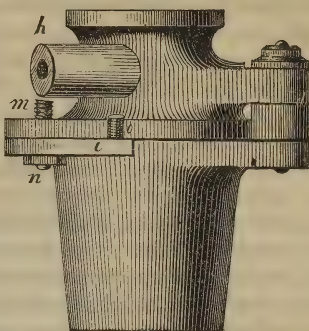


Fig. 107.



Solche in gravirten Formen geblasene, oder wie man sie gewöhnlich nennt, gepresste Waaren, kommen vielfach in den Handel. Da sich indessen, wie mehrfach bemerkt, das Glas schwer formt, und von der Gravirung des Metalls immer stumpfkantige Abdrücke liefert, deren Flächen nie eben, sondern schwachwellig sind, so sind diese gepressten Waaren stets trübe und ohne Ansehen. Will man ihnen daher das bekannte scharfkantige, ebenspiegelnde Ansehen ertheilen, wobei das Lichtbrechungsvermögen gehörig zum Vorschein kommt, so müssen sie geschliffen werden.

Diejenigen Glassorten, die sich dazu eignen und im gröfsten Umfange dem Schliff unterworfen werden, sind der hier in Rede stehende Bleikrystall, und der bereits oben erwähnte bleifreie böhmische Krystall oder das böhmische Schleifglas.

Das allgemein übliche Werkzeug zum Schleifen oder Schneiden sind Scheiben von Eisen, Sandstein oder Kupfer, welche in einer Art Drehbank, der Schleifbank umlaufen, und an ihrem bald schneidigen, bald kantigen, bald abgerundetem Rande mit Sand zum Rauh- und Schmirgel zum Feinschleifen versehen werden. Aehnliche Scheiben von Zinn, Holz oder Kork mit Bimstein oder Kolkothar dienen zum Poliren. Es versteht sich von selbst, dass man nicht allein Scheiben von mehrfach gestalteten Kanten, sondern auch allen möglichen Durchmessern von 8 bis 10 Zoll (bei $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll Dicke) abwärts nöthig hat. Zum Einschneiden von Namenszügen, Wappen, Zeichnungen etc. werden Kupferscheibchen von der Gröfse eines Pfennigstückes mit Schmirgel und Oel gebraucht; die feinsten Vertiefungen werden mit Kupferstiften geschnitten, die entweder spitz sind, oder in einen Knopf, oder in eine kleine Scheibe ausgehen. Man sieht leicht, dass sich bei der Arbeit die feinen, harten Körner des Schleifpulvers in das weiche Metall des Scheibenrandes eindrücken, und so eine Art Feile bilden, durch welche das Glas beim Umlaufen angegriffen wird.

E. Das optische Glas.

Die Anwendung des Glases zu Linsen, woraus die optischen Instrumente, also Mikroskope, Fernröhre, Daguerreotypen construirt werden, beruht auf seiner Eigenschaft, als ein dichteres Medium, das Licht von seiner ursprünglichen Richtung abzulenken oder zu brechen. Es werden nun die verschiedenen einfachen Strahlen, woraus der weiſse Lichtstrahl zusammengesetzt ist, in ungleichem Grade gebrochen, es erfolgt eine Farbenzerstreuung. Bei Linsen aus Bleiglas, welche das gröſste Brechungsvermögen besitzen, ist unglücklicher Weise auch die Farbenzerstreuung am bedeutendsten, so dass die damit hervorgebrachten Bilder stets einen farbigen Rand besitzen, welcher für die Beobachtung auſserordentlich störend ist. Bei bleifreien Gläsern, wie das böhmische Schleifglas ist die Brechung, aber auch die Farbenzerstreuung viel geringer. Wenn man daher eine convexe Linse von Bleiglas mit einer concaven Linse von böhmischem Glas, oder einem ähnlichen, combinirt, so werden sich beide in ihrer Wirkung einander mehr oder weniger aufheben, und es lassen sich leicht die Verhältnisse finden, bei welchen die Farbenzerstreuung des bleihaltigen Glases völlig compensirt, aber das Brechungsvermögen nur um ein Gewisses verringert ist. Eine solche Combination, welche also stets ein farbloses Bild giebt, heiſst eine achromatische. In unserer deutschen optischen Kunstsprache heiſst das bleihaltige Element: Flintglas, das bleifreie: Crownglas. Beide Kunstausdrücke sind bekanntlich aus dem Englischen ins Deutsche übergegangen.

Die Herstellung von Crownglaslinsen hat keine besonderen Schwierigkeiten. Diese sind aber ungewöhnlich groſs bei den Flintglaslinsen, insbesondere wenn sie, wie bei denjenigen Teleskopen, welche im Gegensatz zu den Spiegelteleskopen Refractoren genannt werden, einen Durchmesser von 1 Fuſs und mehr haben müssen.

Die gewöhnlichen Fehler des Flintglases beruhen entweder auf einer Art Entglasung, welche leicht verhindert werden kann, oder auf der Gegenwart von kleinen Blasen und von Streifen und Wellen. Die Störungen, welche kleine Blasen hervorbringen — und gröſsere kommen nicht wohl vor — sind wenig erheblich; dagegen sind die Streifen und Wellen als die eigentlichen Schwierigkeiten zu betrachten.

Alle bleihaltigen Gläser, am meisten das optische oder Flintglas, haben nämlich die Eigenschaft, sich bei anhaltendem, ruhigem Fluss in mehrere, verschieden zusammengesetzte Verbindungen oder Silicate zu scheiden, und zwar in der Art, dass die bleireichsten, welche die schwersten sind, den Boden einnehmen, während die bleiärmeren, und leichtesten sich an die Oberfläche begeben. Diese Schichten trennen sich nie scharf, mischen sich aber eben so wenig vollständig, selbst nicht nach lange fortgesetztem Schmelzen. Als man z. B. eine Probe Flintglas, welche 6 Zoll hoch im Hafen stand, 24 Stunden lang in ruhigem Fluss erhielt und dann erkalten lieſs, so fand man das specif. Gewicht in je 10 Wägungen nach einander:

in der oberen Schicht:

3,38 — 3,30 — 3,28 — 3,21 — 3,15 — 3,73 — 3,85 — 3,81 — 3,31 — 3,30;

in der unteren Schicht:

4,04 — 3,77 — 3,85 — 3,52 — 3,80 — 4,63 — 4,74 — 4,75 — 3,99 — 3,74.

Man sieht daraus, dass nicht nur die unteren Schichten um $1/_5$ dichter sind, als die oberen, sondern dass auch die einzelnen Schichten in sich sehr ungleich sind. Diese Trennung in Schichten wird durch den Umstand sehr befördert, dass die Temperatur am Boden des Hafens um 1000° C.—1200° C. niedriger ist, als in der Mitte und an dem Rande. Da nun die richtige optische Wirkung der Linsengestalt schlechterdings auf die Voraussetzung eines vollständig homogenen Materials gegründet ist, so kann eine Linse, welche aus ungleich dichten Schichten besteht, die sich dem Auge als Wellen und Streifen darstellen, nur verzerrte und verschobene Bilder liefern. Will man dem Uebelstande durch Umrühren, durch Ueberschöpfen u. dgl., also dadurch begegnen, dass man die Schichten mechanisch zu mischen sucht, so bringt man wieder Blasen und Unreinigkeiten in die Masse, welche nur durch eine neue Läuterung entfernt werden können, wobei jene Schichten wieder Gelegenheit finden, sich mehr oder weniger von einander abzuscheiden.

Je gröſser die lichtbrechende Kraft der Linse seyn soll, um so gröſser muss die Dichte (sie darf nicht wohl unter 3,1 seyn) und folglich um so gröſser der Bleigehalt seyn. Alsdann ist man aber den erwähnten Schwierigkeiten im höchsten Grade ausgesetzt.

Dass es Methoden geben muss, vermittelst welcher man jene Schwierigkeiten besiegen kann, beweisen die Leistungen mehrerer berühmter, praktischer Optiker; da dieselben aber aus leicht zu ermessenden Gründen ihre Methoden geheim hielten, so lässt sich nichts Bestimmtes darüber angeben.

Im Jahre 1824 ernannte die Society of Arts in London eine Commission unter Faraday, um einen sicheren Weg für die Flintglasbereitung auszumitteln. Die sehr umfassenden Versuche von Faraday führten zwar zu vielen nützlichen Kenntnissen über die Natur des Flintglases und seine Fehler, aber zu keinem praktischen Resultate. Nach seinem Vorschlage soll das Glas aus 1 Aeq. Borsäure, 1 Aeq. Kieselsäure und 3 Aeq. Bleioxyd in Platingefäſsen zusammengeschmolzen werden. Dieses Glas hat ein specif. Gew. von 6,4 und einen Bleigehalt von 74 Proc. Bereits lange vor Faraday's Versuchen gelang es Fraunhofer in der optischen Anstalt zu Benedict Beuren bei München — aus welcher der berühmte Refractor der Sternwarte zu Dorpat mit einem Objectiv von 14″ Durchmesser hervorgegangen — gröſsere streifenfreie Gläser darzustellen; das Geheimniss seines Verfahrens ist nach seinem Tode an v. Utzschneider übergegangen. Die wesentlichsten Vervollkommnungen sind von Fraunhofer erst nach dem Jahre 1813 gemacht worden, nachdem ihn sein berühmter Schüler Guinand der Vater (aus Brennetz in der Schweiz) bereits verlassen hatte, um in Choisy-le-Roi bei Paris eine Werkstätte zu gründen, worin er zuerst seine wichtige Verbesserung anbrachte. Sie besteht in der Einführung eines Rührers aus Hafenmasse, welcher ohne färbenden Einfluss auf das Glas, ein fortgesetztes Umrühren gestattet.

Die genannte Werkstätte ging nach der Hand an Guinand's Sohn und bald darnach durch Kauf an Bontemps über, welcher schon im Jahre 1828 Linsen von 132 bis 152 Linien Durchmesser geliefert hat, welche ebenso wie die Guinand'schen, zwar frei von Streifen, aber nicht ganz frei von Blasen sind. Seitdem, und zwar in den letzten Jahren, hat Guinand der Akademie der Wissenschaften in Paris ein von dem Astronomen Arago sehr warm bevorwortetes Verfahren

mitgetheilt, welches ihn angeblich in den Stand setzt, brauchbare Flintglaslinsen bis zu 1 Meter Durchmesser und zwar zu ungemein billigen Preisen zu liefern. Man hat aber seitdem von diesem Verfahren nichts wieder gehört, und es scheint demnach die Erfüllung dieser Versprechungen auf Schwierigkeiten gestofsen zu seyn.

Das in dem Hafen erkaltete Flintglas löst sich in der Regel von der Wand los, und bildet so eine zusammenhängende, compacte Masse. Diese wird in zwei gegenüberstehenden Seiten angeschliffen, so dass man in das Innere hineinsehen kann. Auf diese Weise kann man sich in Bezug auf die Lage der Streifen orientiren, und hinreichend reine, homogene Stücke herausschneiden, was bei der grofsen Weichheit des Flintglases keine Schwierigkeit hat. Teleskoplinsen können ihrer Gröfse wegen nur wenige aus einem solchen Klumpen geschnitten werden. Dagegen liefert dasselbe eine grofse Zahl von Mikroskoplinsen, welche nur die Gröfse einer Erbse und weniger besitzen. Ja zuweilen hängt der Ruf eines Optikers nur von dem zufälligen Gelingen einer Flintglasmasse ab, welche ihm auf viele Jahre das Material zu solchen Mikroskoplinsen liefert.

Aufser den Genannten haben sich noch Körner, Steinheil und Doebereiner Verdienste um die Flintglasbereitung erworben.

F. Der Strass.

Die Nachahmung der natürlichen Edelsteine mittelst Glasflüsse, welche an vielen Orten mit grofser Ausdehnung betrieben wird, erfordert eine Glasmasse von der höchsten Reinheit und Farblosigkeit, von einem starken Lichtbrechungsvermögen und der Eigenschaft, die Farben mit möglichstem Glanz und Feuer wiederzugeben. Das Glas, welches diesen Anforderungen entspricht, führt den Namen seines Erfinders »Strafs«, und wird aus Quarz, Borsäure, Mennige und besonders gereinigtem Kali (am besten mit durch Alhohol gereinigtem Aetzkali) zusammengeschmolzen. Donault-Wieland, der sich viel mit diesem Gegenstande beschäftigt hat, giebt z. B. folgende Vorschriften:

	1.	2.	3.
Gemahlener Bergkrystall	100	—	100
Sand	—	100	—
Reine Mennige	156	—	154
Bleiweifs	—	171	—
Gereinigtes Aetzkali	54	32	56
Boraxsäure	7	9	6
Arsenige Säure	1/3	1/3	1/6

Durch Zusammenschmelzen des farblosen Strafses mit färbenden Metallpräparaten erhält man Nachahmungen der verschiedenen Edelsteine: so des Topas mit Spiefsglanzglas und Goldpurpur, oder mit Eisenoxyd; Rubin mit Goldpurpur; Smaragd mit Kupfer- oder Chromoxyd; Saphir mit Kobaltoxyd; Amethyst mit Kobaltoxyd und Goldpurpur; Beryll mit Spiefsglanzglas und Kobaltoxyd; Granat mit Goldpurpur, Spiefsglanzglas und Mangan etc.

Wir geben hier eine Uebersicht der Analysen der drei bleihaltigen Gläser:

Analytiker:	Berthier.			Dumas	Faraday	Farad.	Dumas	Dumas
Art des Glases.	Krystallglas.					Flintglas von Guinand.		Strafs v. Donault-Wieland verfert.
	1.	2.	3.	4.	5.			
Kieselerde	59,2	56,0	51,4	56,0	51,93	44,30	42,5	38,1
Kali . .	9,0	6,6	9,4	8,9	13,67	11,75	11,7	7,9
Kalk . .	—	—	—	2,6	—	—	0,5	—
Bleioxyd	28,2	34,4	37,4	32,5	33,28	43,05	43,5	53,0
Manganoxydul .	1,0	—	—	—	—	—	—	—
Thonerde	—	1,0	1,2	—	—	—	1,8	1,0
Eisenoxyd	0,4	—	0,8	Spur	—	—	—	—

1. Von London, zu optischen Instrumenten bestimmt. 2. Von Voneche in Belgien. 3. Von Newcastle. 4. Von unbekannter Herkunft. 5. Aus England.

Daraus das Verhältniss des Sauerstoffs:

	der Kieselerde.	zu dem der Metalloxyde MO.	zu dem der Metalloxyde M_2O_3.
in Nr. 1.	30,78	3,76	0,12
» » 2.	29,12	3,58	0,46
» » 3.	26,72	4,26	0,56
» » 4.	29,12	4,57	—
» 5.	27,00	4,69	—
im Guin.	23,03	5,06	—
Flintglas	22,10	5,23	0,84
im Strass	19,86	5,10	0,46

und das Aequivalentverhältniss:

im Krystallglas Nr. 1. $28SiO_2 + 4PbO + 3KO$
» » » 2. $12SiO_2 + 2PbO + KO$ ($+ 1/8\ M_2O_3$)
» » » 3. $21SiO_2 + 4PbO + 3KO$ ($+ 1/7\ M_2O_3$)
» » » 4. $18SiO_2 + 3PbO + 2KO + CaO$
» » » 5. $6SiO_2 + PbO + KO$

im Flintglas von Guinand $\begin{cases} 12SiO_2 + 3PbO + 2KO \\ 11SiO_2 + 3PbO + 2KO (+ 1/12\ Al_2O_3) \end{cases}$

im Strass $8SiO_2 + 3PbO + KO (+ 1/8\ Al_2O_3)$

Genau dieselbe Zusammensetzung, wie Dumas von dem Strass, fand neuerdings Erdmann von einer, als »imitation de diamant« von Austrich in Paris, auf der Messe in Leipzig verkauften Glascomposition.

G. Der Schmelz oder Email.

Emaillirte Arbeiten waren den alten Aegyptern bereits bekannt; genauere Angaben über Emaile und Emailfarben verdankt man Porta in seiner Magia naturalis und Bernard de Palifsy, beide in der Mitte des 16 Jahrhunderts.

Email oder Schmelz heifsen, allgemein genommen, gewisse, leichtflüssige, besonders bleihaltige Glasflüsse, welche zum Ueberziehen von anderen Gegenständen durch Schmelzung, insbesondere von metallenen gebraucht werden. Von der Art sind z. B. die Ueberzüge und Ausfüllungen bei Goldarbeiten, die Farbenverzierungen an Ordensdecorationen; ferner der Ueberzug und die Schrift der Uhrzifferblätter, endlich der Ueberzug der sog. emaillirten Kochgeschirre und mancher Thonwaaren. In den ersten der genannten Fälle ist der Emailüberzug nur eine Farbenverzierung, oder, wie bei den Geschirren, eine schützende Decke gegen chemische Einwirkung; die Emailüberzüge sind, je nachdem man die Oberfläche der Gegenstände verdecken, oder sehen lassen will, bald durchsichtig, bald undurchsichtig. Demnach ist es schwierig, den Begriff von Email oder Schmelz abzugrenzen, und wenn auch die undurchsichtigen Emaile sich wesentlich unterscheiden, so sind doch die durchsichtigen von den gefärbten Gläsern oder Glasfarben genau genommen durch ihre Anwendung verschieden.

Das Emailliren ist eine uralte Kunst: sie hatte schon in früher Zeit in Venedig ihren Hauptsitz, und wird daselbst noch heut zu Tage in einer sehr hohen Vollkommenheit cultivirt.

Bei dem durchsichtigen Email sind alle Theile in vollständige Schmelzung gegangen, und er bildet eine Art von Krystallglas, mit verschiedenen Farben versehen. Der undurchsichtige oder opake Email enthält im Gegentheil gewisse Bestandtheile in Form eines fein zertheilten Niederschlages, gleichsam wie eine Trübung in einer sonst durchsichtigen glasigen Grundmasse schwebend. Solche Trübungen entstehen in einer Glasmasse theils schon beim Schmelzen, theils kommen sie im Augenblick des Erstarrens zum Vorschein. Von der letzten Art sind die meisten Emaile und künstlich undurchsichtig gemachten Gläser. Die Erscheinung, welche ihrer Bildung zum Grunde liegt, ist dieselbe, die man täglich bei den Löthrohrproben beobachtet. Jedermann weifs, dass viele Oxyde mit Borax vor dem Löthrohr zu einer Perle aufgelöst, anfangs ein klares und durchsichtiges, nach dem Erkalten trübes Glas erzeugen, und dass sich die Trübung durch Wiederholung des Schmelzens und Abkühlens, durch das sog. Anflattern stärker ausbildet.

Diejenigen Schmelze, welche zum Ueberziehen von Metallcompositionen, z. B. Bijouterie- und Messingwaaren dienen, müssen — wie auch ihre Zusammensetzung abgeändert werden mag — doch jedenfalls darin übereinkommen, dass sie gehörig leichtflüssig sind und jedenfalls viel früher in Fluss kommen, als die Metallcomposition anfängt, zu schmelzen. Sie müssen ferner so vollständig erweichen, dass alle Theilchen der in Pulverform aufgetragenen Masse vollständig zu einer homogenen Masse verschmelzen, aber sie dürfen dabei keine dünnflüssige, sondern nur eine teigartige Consistenz annehmen, wenn sie einen gleichfsigen, zusammenhängenden Ueberzug bilden sollen.

Findet das Gegentheil statt, so wird der Schmelz an einigen Stellen zusammenlaufen, während andere Stellen entblöst werden. Der

durchsichtige Email besteht immer aus viel Blei mit Kreide, Quarz, Borax, Salpeter etc., in Verhältnissen, welche nach dem Grade seiner Schmelzbarkeit und nach der Farbe, die er erhalten soll, vielfach abgeändert werden. Aufser der bereits erwähnten Verzierung der Bijouteriewaaren dienen diese Emaile auch noch zur Herstellung von kleinen Zierrathen, Kunstgegenständen, Schmuckwaaren, welche vor der Emaile- oder Glasbläserlampe dargestellt werden. Zu dem Ende wird der Email zuvor in dem Tiegel geschmolzen, und in dem ersten Falle zu Pulver zerrieben und mit einem passenden Vehikel aufgetragen, im zweiten Falle in dünne Stäbe oder Röhren ausgezogen, welche dann vor der Lampe verarbeitet werden.

Der weifse undurchsichtige Email, wie er zum Ueberziehen von Zifferblättern, geringen Fayencewaaren und dergleichen gebraucht wird, erhält seine characteristische Eigenschaft, nämlich die weifse Trübung, welche ihn undurchsichtig macht, von dem Zinnoxyd. Als Basis für die Composition dieses Emails dient allgemein eine Legirung von 1 Thl. Zinn mit 1—6 Thln. Blei, welche durch Calcination bei der dunklen Rothglühhitze in ein Oxydgemenge verwandelt wird, welches man je nach den Verhältnissen als eine bleiische Zinnasche oder als zinnhaltige Bleiasche ansprechen kann. Hierbei liegt die bekannte Erfahrung zum Grunde, nach welcher sich ein Gemisch aus Zinn und Blei in der Rothglühhitze und bei Luftzutritt ungleich leichter oxydirt — in Folge der Anziehung der entstehenden Zinnsäure zum Bleioxyd — als die Metalle einzeln.

Der weifse Email enthielt in einer von Dumas analysirten Probe:

Kieselelerde	31,6	mit	16,43	Sauerstoff
Kali . . .	8,3	»	1,41	»
Bleioxyd .	50,3	»	3,59	»
Zinnoxyd .	9,8	»	2,09	»



100,0

woraus das Aequivalentverhältniss:

$$18\,SiO_2 + 7\,PbO + 3\,KO + 2\,SnO_2.$$

Insofern man sich immer nach den Erfordernissen richten muss, also nach dem Grade der Schmelzbarkeit, nach dem der Härte u. s. w. sind allgemein gültige Regeln nicht denkbar. Diese Metallasche wird mit Soda oder Potasche, Quarzmehl oder Sand in einem geeigneten Verhältnisse versetzt. Eine ähnliche Beschaffenheit, wie durch Zinnoxyd soll dem Glase durch Antimonsäure (meistens als antimonium diaphoreticum angewandt), durch Chlorsilber und durch phosphorsauren Kalk ertheilt werden können.

Der letztere ist der Hauptbestandtheil des sog. Beinglases, ein milchweifses nicht völlig undurchsichtiges, aber doch schwach durchscheinendes Glas, welches zu Lampenschirmen u. dgl. gebraucht wird. Man erhält es durch Versetzen von weifsem Hohlglas mit 10 bis 30 Proc. Bein- oder Knochenasche. Es ist anfangs vollkommen durchsichtig, und erhält seine milchige Trübheit erst durch das Aufwärmen; sie tritt um so stärker hervor, je öfter dies wiederholt wird. Solches Beinglas opalisirt und lässt das Licht einer Kerze oder Lampe mit rother Farbe durch.

Unter dem Namen »Reissteinglas« oder »böhmisches

Achatglas« wird gegenwärtig in Böhmen ein halbdurchscheinendes opalartiges sehr edles Glas gefertigt, welches dem durchgehenden Licht nicht den röthlichen Schein wie das Milchglas giebt, vielmehr eine durchscheinende Trübheit, wie ein Reiskorn besitzt, von vorzüglich angenehmem Effect. Peligot fand dasselbe zusammengesetzt aus:

Kieselerde . . .	80,9
Kali	17,6
Thonerde . } Eisenoxyd, Spur }	0,8
Kalk	0,7
	100,0,

entsprechend $KO . 7 SiO_2$, während das Wasserglas $KO . 4 SiO_2$ und die Kieselfeuchtigkeit $KO . SiO_2$ ist. — Das Reisglas ist das einzige zu Glaswaaren verarbeitete Glas von so einfacher Zusammensetzung. Seine Beständigkeit gegen Lösungsmittel, wahrscheinlich auch seine opalartige Beschaffenheit verdankt es dem sehr hohen Kieselerdegehalt.

Das Färben des Glases.

Es liegt in der Natur der Sache, dass die ersten Producte der Glasbereitung mehr gefärbt als weifs waren. Aber auch die Kunst, bestimmte Farben absichtlich in Glas hervorzubringen, ist sehr früh bekannt geworden. — Schon dem Demokrit von Abdera (5. Jahrh. v. Chr.) wird die Kunst, Smaragde nachzuahmen, zugeschrieben und Theophrast (300 v. Chr.) erwähnt der Färbung des Glases durch Kupfer. Plinius sagt sehr bestimmt, dass das Glas in allen Farben, so wie Hyazinthe und Sapphire gefärbt werden könne. Es gebe auch ein Glas, welches durch und durch roth, aber undurchsichtig sey und »Haematinon« genannt werde [1]). Kaiser Hadrian empfing mehrere Kelche von farbigem Glase von Aegyptischen Priestern zum Geschenk. Vermittelst der chemischen Analyse sind in antiken Glasproben Kupfer, Kobalt und Eisen nachgewiesen worden. Die Fertigung von Rubinglas durch Gold wird erst im Zeitalter der Alchemisten, am frühesten von Libavius (1599) erwähnt. Die blaufärbende Kraft der Kobalterze ist zuerst mit Bestimmtheit von dem Glasmacher Christoph Schürer im Erzgebirge (16. Jahrhundert) entdeckt worden.

Die Eigenschaft der meisten schweren Metalloxyde, farbige Verbindungen mit der Kieselsäure einzugehen, die sich in jedem beliebigen Verhältnisse mit den gewöhnlichen Gläsern mischen lassen, giebt in eben so reichem Maafse Gelegenheit, die Ergebnisse der Wissenschaft durch Anwendung fruchtbar zu machen, als sie dem Künstler ein reiches Feld der trefflichsten Wirkungen gewährt, welche durch das optische Verhalten des Glases ausnehmend gehoben werden. Obgleich Gläser jeder Zusammensetzung gefärbt werden können, so hängt es doch in den einzelnen Fällen von dem Zweck der Arbeit und der Natur der Farbe ab, ob man ein bleifreies, oder die ihrer höheren Brechungsfähigkeit wegen geeigneteren Bleigläser als Träger der Farben benutzt.

Entweder handelt es sich darum, die bereits besprochenen Waaren

---

[1]) Pettenkofer hat neuerdings die von ihm gemachte Wiedererfindung des Haematinon der Alten und ähnlicher Gläser angezeigt. Das Nähere seines Verfahrens ist zur Zeit nicht bekannt.

aus böhmischem Schleifglas oder Krystall mit Farben zu verzieren — gefärbte Gläser im engeren Sinne — was häufiger und leichter auf Krystall als bleifreiem Glase ausgeführt wird; oder die natürlichen Edelsteine, Gemmen und Caméen sollen durch Glas mit entsprechender Färbung nachgeahmt werden — die Glaspasten, wozu — wegen des nöthigen hohen Glanzes — nur Bleiglas gebraucht werden kann; oder endlich es handelt sich um wirkliche Glasmalerei, wo dann farbige Bleigläser, als Farben zubereitet, mit dem Pinsel aufgetragen und auf das bereits fertige Glas durch Schmelzen befestigt werden.

In allen diesen Fällen ist die Wirkung auf das durchgehende Licht, also auf durchsichtige Farben berechnet; das Gegentheil, also Wirkung, auf zurückgeworfenem Lichte beruhend, wie bei jedem gewöhnlichen Gemälde, findet bei dem Email Statt, worunter man undurchsichtige leichtflüssige Gläser versteht, welche ebenso wie die durchsichtigen, als Grund oder Farbe gebraucht werden können. Letzteres geschieht z. B. in umfassender Weise auf der Glasur der Porzellan- und Fayence-Geräthe.

Es ist hier nicht der Ort, in alle technische Einzelnheiten einzugehen; wir beschränken uns daher auf die Anführung der einzelnen Glasfarben und ihrer Natur.

Gelb. Ein ins Braunrothe gehendes Gelb wird durch einen geringen Zusatz von Eisenoxyd erhalten. Ein reines Gelb, wie es am gewöhnlichsten vorkommt, erhält man vermittelst Antimon oder Silber. Unter den Antimonpräparaten wählt man in der Regel das Spiefsglanzglas, oder das Antimonium diaphoreticum. Das Silber dagegen wird als Chlorsilber angewandt, und zwar in einer eigenthümlichen Weise, welche man Lasur nennt. Das Chlorsilber wird nämlich nicht bei dem Schmelzen des Glases zugesetzt, sondern die gelbe Farbe mittelst dieses Körpers erst auf den Glasgeräthen hervorgebracht, wenn diese vollständig vollendet, selbst geschliffen sind. Man bereitet zu dem Ende aus fein zertheiltem Chlorsilber und zerriebenem Pfeifenthon einen Teig, welcher auf die Oberfläche der betreffenden Gegenstände aufgetragen wird. Nachdem dieser Teig getrocknet ist, werden die Gegenstände einem bestimmten, sehr mäfsigen Hitzgrade unter der Muffel ausgesetzt. Dieser Hitzgrad muss so regulirt werden, dass die Glasgeräthe zwar glühend werden, sich aber nicht durch Erweichung verbiegen. Alsdann kann die Thonmasse auf der Oberfläche des Glases nicht anschmelzen, sie kann vielmehr nach dem Erkalten vollständig abgeschabt und abgewaschen werden, wo dann die gelbe Farbe in vollem Glanze und Durchsichtigkeit zum Vorschein kommt. Das Silber zieht sich nämlich, wie man häufig bei chemischen Versuchen zu sehen Gelegenheit hat, auf diese Weise bis zu einer sehr geringen Tiefe in das Glas ein. Die Färbung mit Silber ist also immer eine oberflächliche nnd geht nie durch die Masse. Daraus erhellt, dass die Lasur theils von vornherein topisch angebracht, und nachträglich durch Schleifen topisch wieder weggenommen werden kann. — Auch das Titanoxyd und das Uranoxyd, welche neuerdings in der Porzellanmalerei gebraucht werden, geben Gelb, das letztere orangegelb.

Roth. Ein wohlfeiles und häufig gebrauchtes Roth giebt das Eisenoxyd. Es wird je nach den betreffenden Umständen als reines Oxyd (durch Glühen von dem salpetersauren Salz) als Blutstein, als

Röthel oder Ocker angewandt. Das Roth des Eisens ist ohne Feuer und stets ins Braune ziehend, um so mehr, je stärker der Zusatz.

Prachtvolle rothe Farben, welche in der Glasmalerei eine wichtige Rolle spielen, erhält man durch Kupferoxydul und durch Gold. Das Erstere liefert ein Blutroth, das Gold mehrere Nüancen von Roth, beide vom höchsten Feuer und vom reinsten Ton.

Dass das Kupferoxydul als Glasfarbe schon den Alten bekannt war, beweisen die Glaspasten von der Villa des Tiberius auf der Insel Capri, worin man 6,7 Proc. davon gefunden hat. Das prachtvolle Roth der Kirchenfenster aus der Blüthezeit der Glasmalerei des Mittelalters ist ebenfalls Kupferoxydul. Später ging die Kenntniss seiner Anwendung mit dem Interesse für diesen Kunstzweig verloren, bis sie neuerdings mit dem Wiedererwachen desselben auf's Neue in's Leben gerufen wurde. Sehr viele Verdienste hat sich in dieser Beziehung Dr. Engelhard (1827) durch Lösung der, über diesen Gegenstand vom Berliner Gewerbe-Verein gestellten, Preisaufgabe erworben.

Das Kupferoxydul wird entweder besonders dargestellt durch Glühen von Kupferabschnitzeln, oder man benutzt den Kupferhammerschlag, welcher diese Oxydationsstufe vorzugsweise enthält. Das Kupferoxydul hat eine grofse Neigung, in Kupferoxyd überzugehen, welches das Glas nicht roth, sondern grasgrün färbt. Um dieser Umänderung, dem sog. Durchgehen des Glases zu begegnen, empfehlen alle Vorschriften die Hinweglassung von Oxydationsmitteln, und den Zusatz von reducirenden Stoffen, z. B. Kohle, R ss, faules Holz, rohen Weinstein, Eisenhammerschlag, Zinnoxydul u. dgl.

Die Anwendung des Goldes zum Glasfärben oder zu dem sog. Rubinglas, welches alle Töne vom Scharlach bis zum Karmin und Rosenroth liefert, ist zuerst von Kunkel ausgegangen, der sich dazu eines bereits vor ihm von A. Cassius entdeckten Präparates, des Goldpurpurs bediente. Man glaubte seitdem lange Zeit, dass das Gold in keiner anderen Verbindungsweise benutzt werden könnte. Neuerdings hat jedoch Dr. Fufs in einer, von dem Vereine des Gewerbfleifses in Preufsen gekrönten Abhandlung bewiesen; dass sich das fragliche rothe Glas eben so gut erzeugen lässt, wenn man den Satz einfach mit einer Auflösung in Gold in Königswasser befeuchtet. Aehnliches geht aus älteren Angaben (von Neri und Libavius), so wie aus neueren (von Besseyre und Splittgerber) hervor, und wird vollends bestätigt durch das Verfahren der böhmischen und schlesischen Glashütten, welche die blofse Goldlösung anwenden, und selbst das noch von Dr. Fufs für nöthig gehaltene Zinnoxyd weglassen. Auch ist es einleuchtend, dass der Goldpurpur nicht als solcher wirken kann, weil er bei der Hitze der Glasöfen, welche den Schmelzpunkt des grauen Gusseisens übersteigt, schwerlich unzersetzt bleibt. Auf der dem Grafen Schaffgotsch gehörigen Josephinenhütte bei Warmbrunn in Schlesien, welche unter der Direction von Pohl (wohl dem ersten jetzt lebenden Glashüttenmann) steht, wird das goldfarbige Glas nach folgender Vorschrift bereitet:

> 46 Thle. Quarz, 12 Thle. Borax, 12 Thle. Salpeter, 1 Thl. Mennige, 1 Thl. arsenige Säure; befeuchtet mit der Auflösung von 8 Dukaten in Königswasser.

Das Verhalten des mit Gold und des mit Kupferoxydul roth gefärbten Glases, so wie die davon abhängigen Manipulationen sind in

gleichem Grade merkwürdig und eigenthümlich, und zeigen eine höchst interessante Analogie. Beide Glasarten zeigen nach vollendeter und gelungener Schmelzung keine Spur von der rothen Farbe; sie haben im Gegentheil das Ansehen von gewöhnlichem Glas, sie sind durchsichtig und fast farblos, das Kupferglas mit einem Stich in's Grüne, das Goldglas mit einem Stich in's Topasgelbe oder Gelbgrüne. Werden diese Gläser ein zweites Mal erhitzt, wobei sie nicht einmal zu erweichen brauchen (schon die Temperatur einer Talglichtflamme ist hinreichend), so entwickelt sich plötzlich wie durch einen Zauberschlag jene prachtvolle rothe Farbe; dies geschieht mit demselben Erfolg, ob man das Glas in atmosphärischer Luft, in Sauerstoff oder in Kohlensäure anlaufen lässt, wie man sich über diese Farbenentwicklung in der Kunstsprache ausdrückt. Dass überhaupt die Umgebung der Atmosphäre keinen Einfluss ausübt, dass sie weder reducirend noch oxydirend einwirkt, beweist die Thatsache, dass z. B. das Kupferoxydulglas, wenn es ringsum mit gewöhnlichem Glas überzogen wird, gerade so anläuft, als wenn dies nicht der Fall wäre. Wird Goldglas auf eine Temperatur erhitzt, bei der es erweicht, so bildet es eine braunrothe, undurchsichtige, leberfarbige, emailartige Masse von schmutziger Farbe und ohne alles Feuer. Noch stärker erhitzt zum völligen Schmelzen wird es wieder farblos. Nach den gewöhnlichen Angaben soll es alsdann fähig seyn, dieselben Farbenveränderungen auf's Neue zu durchlaufen; doch gelang es H. Rose (der sich zuletzt und sehr gründlich mit diesem Gegenstande beschäftigt hat) [1]), nicht, im Knallgasgebläse geschmolzenes Goldglas wieder zum Anlaufen zu bringen.

Die unwahrscheinliche Ansicht von Splittgerber, wonach das Gold als kieselsaures Goldoxyd in dem Glas enthalten seyn soll, ist von Rose widerlegt worden. Er hat daran erinnert, dass das Goldoxyd sich weder auf nassem noch trockenem Wege mit Säuren verbindet, dass dagegen das Goldoxydul bestimmt ausgesprochene basische Eigenschaften hat, und viel beständiger in seinen Verbindungen ist. Die Annahme eines kieselsauren Goldoxyduls in dem Glase hat um so mehr für sich, als dasselbe eine so grofse Analogie mit dem kupferrothen Glase besitzt. Von dem Letzteren weifs man aber, dass es das Kupfer als Oxydul enthält, welches mit dem Goldoxydule gleiche atomistische Zusammensetzung hat.

Die Erscheinung des Anlaufens bei beiden Gläsern ist ein noch völlig unerklärtes Räthsel. Nach einer Conjectur von Rose soll sie von der Ausscheidung von einem sehr kleinen Theil Oxydul, und das Leberigwerden von der Abscheidung metallischen Goldes herrühren. Aehnliches vermuthet er von dem Kupferoxydul.

Eine herrliche Amethystfarbe liefert das Mangan. Dazu dient allgemein und sehr gut der Braunstein. Es ist zu beachten, dass die Amethystfarbe nur dem Oxyd, nicht dem Oxydul zukommt, und dass folglich reducirende Einflüsse vermieden werden müssen.

Grün. Man hat drei Farbstoffe für Grün: das Eisenoxydul liefert ein Grün von wenig Feuer und wenig Reinheit, dagegen giebt das Kupferoxyd ein schönes Smaragdgrün. Die reinste und feurigste Farbe und zwar Grasgrün liefert das Chromoxyd. Vermöge

[1]) Pogg. Ann. LXXII. S. 556.

seiner grofsen Beständigkeit ist es in der Porzellanmalerei eine höchst werthvolle scharfe Feuerfarbe.

Blau. Man hat zwar nur einen einzigen Farbstoff (Kupferoxyd wird selten gebraucht), er liefert jedoch eine aufserordentlich reine feurige und intensive Farbe. Dies ist das Kobaltoxyd. Seine färbende Kraft ist so stark, dass rein weifses Glas von $1/_{1000}$ Kobaltoxyd noch merklich blau gefärbt wird. Bei feineren Arbeiten und in der Glasmalerei wendet man wirkliches, im Kleinen dargestelltes Kobaltoxyd an. Dagegen geschieht die Bereitung des Kobaltglases im Grofsen stets direct aus den Vererzungen des Kobalts, und zwar besonders des Glanz- und Speifskobalts auf dem sogenannten Blaufarbenwerke. Das blaue Kobaltglas, oder die Schmalte (siehe den Artikel) wird nämlich in sehr grofsem Maafsstabe dargestellt, und zum Anstreichen, zum Bläuen des Papieres, der Wäsche etc. gebraucht.

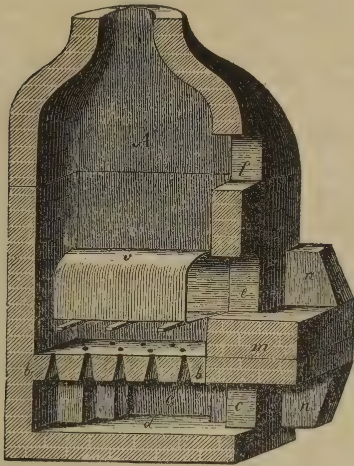
Schwarz wird in der Regel gemischt, und zwar aus denjenigen Farben, welche sich durch intensive Färbung auszeichnen; nämlich Braunstein, Eisenoxydul, Kobaltoxyd und Kupferoxydul. Je nachdem das Eine oder das Andere vorwaltet, zieht die Farbe mehr in's Graue, Blaue oder Braune. Ein schöneres Schwarz als durch diese Mischung, erhält man durch das Iridiumsesquioxyd, das in der Porzellanmalerei eine Rolle spielt.

In ähnlicher Weise, wie bei dem Schwarz, können die verschiedenen Zwischenfarben gemischt werden. Hierbei entstehen entweder wirklich die zusammengesetzten Farben, wie z. B. Orange aus Gelb (durch Silber) und Roth (durch Eisen); oder es entstehen ganz neue Farben durch die Mischung, wie das Braun aus Braunstein und Eisenoxyd; oder die Wirkung des einen von beiden Agentien wird aufgehoben, so geben Mangan- und Kobaltoxyd eine indigblaue Farbe, frei von violett.

Bei der Darstellung von gefärbten Gläsern findet, wie bereits erwähnt worden, in der Regel ein einfacher Zusatz des Farbstoffes zum Glase statt. Weniger einfach ist dies in der Glasmalerei. Hierbei kommen drei wesentliche Dinge in Betracht: das zu bemalende Glas, die Farbe und der Fluss. Unter dem Fluss versteht man die Gesammtheit derjenigen Zusätze, welche dem färbenden Metallpräparate zugesetzt werden müssen, um damit ein Glas zu bilden. Beide, Farbe und Fluss, werden nämlich fein abgerieben und, innig gemengt, als ein zartes Pulver mittelst des Pinsels und eines passenden Vehikels, Wasser, Spicköl etc. auf das Glas aufgetragen. Wird das Ganze nunmehr erhitzt, so kommt das aufgetragene Gemenge zum Fluss und bildet eine durchsichtige Glasschicht, welche den gewünschten Fareffect hervorbringt, und fest auf der bemalten Glasfläche haftet. Man sieht leicht ein, dass ein guter Erfolg dieser Arbeit nur dann gesichert ist, wenn man gewisse Grenzen der Schmelzung der Malerei — welche das Einbrennen heifst — auf- und abwärts nicht überschreitet. Bei zu schwacher Hitze werden die als Farbe dienenden Glasflüsse nur unvollkommen in Fluss gerathen, mithin nicht gehörig durchsichtig erscheinen, und zwar keinen oder einen mangelhaften Effect geben. Bei übertriebener Hitze würden sie zu dünnflüssig werden, in einander fliefsen, sich ausbreiten, über die Conturen austreten, und verwischte Bilder liefern; oder das zu bemalende Glas wird selbst durch die Hitze erweichen, die Farben einziehen, die Form verlieren u. s. w., Alles Fehler, welche nicht

mehr zu verbessern sind. Da überhaupt die Glasmalerei immer zuletzt, also auf die Glaswaaren aufgetragen wird, wenn diese gänzlich vollendet und sogar geschliffen sind, so dürfen diese bei dem Einbrennen nie mehr so heifs werden, dass man eine Veränderung der Form oder der Oberfläche zu besorgen hat. Es ist mithin unumgänglich nothwendig, der Farbe und dem zugehörigen Fluss eine solche Zusammensetzung zu geben, dass ihr Schmelzpunkt und der des zu bemalenden Glases möglichst weit aus einander liegen, und die Farben bei einem Hitzgrade in Fluss kommen, bei welcher das bemalte Glas kaum oder noch gar nicht erweicht. Zum Einbrennen der Farben bedient man sich eines sogenannten Muffelofens Fig. 108. Der Rost *b* theilt den Ofen in zwei ungleiche Räume; *d* ist der Aschenfall mit der Oeffnung *c*. Der Heizraum *A* ist mit Holzkohlen oder Kohks angefüllt, welche durch *f* eingetragen werden. In dem unteren Drittel des Heizraumes ist die Muffel *v* angebracht. Sie ruht auf drei eisernen Querstäben, ist an dem hinteren Ende geschlossen, und mit dem vorderen, offenen Ende dicht in die Oeffnung *e* eingepasst. Auf diese Weise ist alle Communication zwischen dem Feuerraume *a* und dem Inneren der Muffel und folglich das Eindringen von Kohlen, Asche etc., welche den Farben schaden würden, unmöglich. Die bemalten Gegenstände werden nach Maafsgabe ihrer Form und Beschaffenheit in die Muffel eingesetzt und empfangen die Hitze nur mittelbar durch die Wände derselben. Während des Einbrennens ist die Oeffnung *e* geschlossen. Das Gesimse *m*, welches durch die Wangen *n* getragen wird, dient zur gröfseren Bequemlichkeit bei der Arbeit. Das Einbrennen ist vollendet, sobald die Farbe klar geschmolzen erscheint. Um das Eintreten dieses Zeitpunktes, und überhaupt den ganzen Verlauf mit Sicherheit beurtheilen zu können, werden sog. Wächter, d. h. Glasscherben mit eingesetzt, welche mit den nämlichen Farben bemalt sind, und von Zeit zu Zeit untersucht werden.

Fig. 108.



Einige besondere Glassorten, Glasverzierungen und Glasarbeiten.

Das Aventuringlas ist eine Nachahmung des gleichnamigen Minerals, welches zur Blüthezeit der venetianischen Glashütten in Venedig erfunden und zu Schmuckwaaren verarbeitet wurde. Nachmals ging diese Kunst verloren und die venetianischen Aventurinarbeiten sind sehr selten geworden. Neuerdings hat man sich jedoch viele Mühe gegeben, besonders in Frankreich, um die verlorene Kunst wieder aufzufinden, nachdem man das Wesen des Aventurins auf chemischem Wege ermittelt hatte. Auch sind diese Bestrebungen nicht ganz ohne Erfolg geblieben. Das Aventuringlas besteht aus einer durchsichtigen, rothbraunen, in dünnen Schichten gelben, sehr leichtflüssigen Grundmasse, in

welcher zahlreiche, gelbe metallglänzende Blättchen eingestreut sind, ungefähr wie der Glimmer im Granit. Unter dem Mikroskope erscheinen diese Blättchen als vollkommen undurchsichtige, regelmäfsige drei- oder sechsseitige Tafeln von krystallinischer Structur. Wöhler erhielt im Mittel bei der Analyse von mehreren Proben:

Kieselerde (Spuren von Zinnoxyd)	65,2
Phosphorsäure	1,5
Kupferoxyd	3,0
Eisenoxyd	6,5
Kalkerde	8,0
Bittererde	4,5
Natron	8,2
Kali	2,1
Spuren von Thonerde mit Schwefelsäure	—
	99,0.

Durch Reduction eines Kupfersalzes mittelst phosphoriger oder schwefliger Säure, scheidet sich Kupfer in Blättchen von demselben Ansehen und derselben Krystallform ab; auch hat man ganz ähnliche Flimmer von metallischem Kupfer zuweilen in der Schlacke gefunden, welche beim Gaarmachen des Kupfers fallen. Es ist also kein Zweifel, dass jene Blättchen in dem Aventuringlase — welches seine characteristische Beschaffenheit offenbar dem Kupfer verdankt — nichts anders, als krystallinische Abscheidungen dieses Metalles sind. Sie werden durch den Zusatz einer stark reducirenden Substanz (Eisenoxydul) hervorgebracht. Fremy und Clémandot erhielten wirklichen Aventurin, obgleich von ungenügender Qualität, indem sie 300 Th. Glas mit 40 Th. Kupferoxydul und 80 Th. Eisenhammerschlag zwölf Stunden lang schmolzen. Der Eisenhammerschlag geht in Oxyd über, während er das Kupfer reducirt.

Vergolden und Versilbern. Bei Gegenständen, welche mehr Schaustücke sind, pflegt man zuweilen nur Blattgold mittelst Kopalfirniss aufzukleben, sonst bedient man sich der viel dauerhaftern Muffelvergoldung, wie sie auf Porzellanwaaren üblich ist. Das Gold wird aus seiner Lösung in Königswasser mit Eisenvitriol gefällt, ausgewaschen und getrocknet. Man erhält auf diese Art bekanntlich das metallische Gold als ein zimmtbraunes mattes Pulver, welches mit etwas Fluss (entwässertem Borax oder Wismuthweifs) versetzt, mit verdicktem Terpenthinöl, Spicköl oder Gummiwasser zart abgerieben, und mit dem Pinsel aufgetragen wird. Unter der Muffel verflüchtigt sich die organische Substanz oder verbrennt, und der Goldstaub wird durch den schmelzenden Fluss auf die Glasoberfläche fest gekittet. Die eingebrannte Vergoldung sieht gelbbraun und matt aus, und gewinnt erst durch Glätten mit dem Polirstein das bekannte Ansehen in Farbe und Glanz. Auf gleiche Weise erhält man Versilberungen. Platinüberzüge erhält man leicht, wenn man eine Glasfläche mit Elaylplatinchlorür überstreicht und erhitzt (Doebereiner). Es schlägt sich alsdann ein blanker Metallspiegel auf die Oberfläche nieder.

Glasperlen. Unter den zahlreichen Erfindungen, welche man der venetianischen Glasindustrie des Mittelalters verdankt, sind die Spiegel, das Aventuringlas und andere bereits berührt worden. Dahin gehören aber auch die Stickperlen aus Glas, so wie die nachher zu be-

schreibenden und die sog. Millefiori-Arbeiten. Die Stickperlen werden noch heut zu Tage auf der Insel Murano bei Venedig fabricirt. Sie gehören also nicht unter die verloren gegangenen Zweige der Glasmacherkunst, wie die reticulirten und Millefiorigläser, welche man neuerdings wieder erfunden hat.

Die kleinen Glasperlen zum Sticken sind ihrer Entstehung nach sehr kurze Abschnitte von dünnen Röhren, welche etwas kürzer sind, als ihr Durchmesser, und dadurch eine ringförmige Gestalt erhalten. Die scharfen Kanten, welche die Fäden der Stickerei sehr bald durchschneiden würden, werden dadurch abgerundet, dass man die Perlen in der Hitze erweicht. Da die Perlen von allen denkbaren Farben gebraucht werden, so schmilzt man Glas von allen Farben und Schattirungen (in Venedig bis zu 200 Nummern), und zieht daraus Röhren, welche gerade so dick und weit, wie die künftigen Perlen sind. Diese Röhren bringt man packetweise in eine Schneidebank und schneidet sie mittelst einer rauh scharfen Klinge (ähnlich wie Heckerling) in Stücke, welche etwas kürzer sind, als ihr Durchmesser. Um die scharfen Kanten abzurunden, müssen die Perlen so stark geglüht werden, dass sie erweichen. Damit sie jedoch nicht an einander kleben, so mengt man sie mit Thon- und Kohlenpulver und bringt das Gemenge in einen eisernen Cylinder, welcher langsam über dem Feuer gedreht wird. Die fertigen Perlen werden durch Sieben von dem Kohlen- und Thonstaub geschieden, dann mit Kleie geschüttelt, wodurch sie mehr Glanz erhalten, wieder gesiebt und endlich auf Fäden gereiht.

Diejenigen Glasperlen, welche die natürlichen Perlen nachahmen, sind ums Jahr 1656 aufgekommen. Sie sind kleine Glaskugeln, welche aus dünnen Röhren vor der Lampe geblasen, und auf der Innenseite mit einem perlfarbigen und perlglänzenden Ueberzug versehen werden. Dieser Ueberzug, die sog. Perlenessenz, ist eine mit Ammoniak und Hausenblase versetzte Infusion der Schuppen des Weifsfisches. Ein Paternostermacher, Namens Jaquin, welcher zuerst beobachtete, dass die Schuppen ihren perlmutterartigen Ueberzug an das Wasser abgeben, ist der Erfinder dieser Essenz, von welcher jedes Mal ein Tröpfchen mittelst der Pipette in die Glasperle eingeführt, und durch Umschwenken ausgebreitet wird.

Ueberzieht man auf gleiche Weise die Perlen inwendig mit farbigem Wachs, so entstehen die Glaskorallen; überzieht man sie mit leichtflüssigen Metallgemischen, so entstehen spiegelnde Perlen.

Reticulirte Gläser und Millefioriarbeiten. Die Wiedererfindung und Ausbildung der verloren gewesenen Kunst verdankt man den Bemühungen Pohl's auf den Hütten des Grafen Schafgotsch in Böhmen.

Reticulirte Gläser nennt man solche Glaswaaren, welche in ihrer Masse, z. B. in dem Fufse von Stengelgläsern, ein netzförmiges Gewebe eingeschlossen enthalten, welches aus kleinen Luftbläschen besteht, die in regelmäfsige sich kreuzende Reihen geordnet sind. Damit man solche Verzierungen beliebig anbringen kann, hat man stets hohle Glaskegel oder kegelförmige Röhren vorräthig, welche eine solche netzförmige Anordnung bereits enthalten, und an passende Stellen der Arbeiten jedes Mal eingefügt werden können.

Demnach ist der Hauptgegenstand eigentlich nur die Anfertigung dieser Röhren, welche damit beginnt, dass man kleine enge Glasstäbchen

um eine Form herum zu einem Hohlcylinder zusammenstellt und in dieser Stellung nachher mit Glasmasse befestigt. Die Hohlcylinder werden nun angewärmt, bis die einzelnen Stäbchen an einander haften, und an der Pfeife zu einem Kegel verlängert und zugleich schraubenförmig gewunden; die Hälfte durch Drehung nach rechts, die andere Hälfte nach links. Dadurch, dass man nun je zwei Hohlkegel von entgegengesetzter Windung in einander schiebt, und bis zur gänzlichen Vereinigung anwärmt, wird jedesmal da, wo die Stängelchen sich kreuzen, ein Luftbläschen eingeschlossen, was natürlich sehr regelmäfsig durch die ganze Masse geschieht, und das netzförmige Gewebe hervorbringt.

Das Wesen der Millefioriarbeiten besteht in einer symmetrischen Zusammenstellung verschiedenfarbiger Glasfäden, welche eben so wie in dem vorigen Falle in die Masse der verzierten Glaswaaren eingeschmolzen sind. Sie erscheinen dem Auge entweder als bunte, rankende, spiralartige Linien; oder es beruht der Effect nur darin, dass dem Auge der Querschnitt jener zusammengeordneten Fäden geboten wird, welcher Sterne, Blumen, und beliebige andere Figuren darstellt.

Zur Ausführung von Millifioriverzierungen hat man sog. Elemente vorräthig, nämlich einfache aber vollkommen fertige, derartige Anordnungen, welche dann jeder Zeit und an jeder beliebigen Arbeit angebracht und combinirt werden können. Die Herstellung der Elemente geschieht folgendermaafsen.

Man verfertigt cylindrische Stäbe von verschiedenen Farben und heftet diese bündelweise zusammen, so dass beispielsweise einer den Mittelpunkt, und sechs im Kreise herumstehende die Peripherie bilden. Man füllt nun die Zwischenräume dieser Bündel solid mit einer je nach den Umständen farblosen oder dunkelfarbigen Glasmasse aus, welche den Grund bildet. (Dies ist eine schwierige, und zugleich umständliche Operation, weil keine Luftblasen bleiben dürfen.) Das Ganze ist nunmehr vermittelst der Grundmasse zu einem einzigen soliden Stab vereinigt, welcher alle einzelnen Theile, aber in kolossalem Maafsstabe enthält. Sein Querschnitt enthält in einfarbigem Grund (um obiges Beispiel beizubehalten), sechs bunte Kreise im Ring und einen in der Mitte. Wird es nun bis zum Erweichen aufgewärmt, und bis zur Dicke einer Federspule ausgezogen, so wird sich im Querschnitt nichts ändern, als die Dimensionen; er wird sich verjüngen, die Unregelmäfsigkeiten müssen für das Auge verschwinden, und die Zeichnungen werden mit unglaublicher Regelmäfsigkeit und Schärfe hervortreten.

Statt einfarbiger Stäbe kann man zu diesen Elementen auch mehrfarbige nehmen, z. B. solche, die aus drei Bändern, einem weifsen, rothen und blauen zusammengesetzt sind.

Werden die Elemente während des Ausziehens gedreht, so entstehen in einander geschachtelte Spiralen, welche wieder vielfacher Abänderung fähig sind. Endlich kann man durch Zusammenstellung dieser Elemente, wie Anfangs Elemente vom zweiten Grade erzeugen und so fort. Man wird nicht verkennen, dass in diesen Elementen und in ihrer Construction das Princip der Vervielfältigung enthalten ist; denn da alle Querschnitte gleiche Zeichnung geben, so kann diese Zeichnung so oft erhalten werden, als sich von einem Elemente Querabschnitte machen lassen. Werden in die Masse eines Glasgefäfses, z. B. eines Fla-

cons, ringsum solche Elementenabschnitte eingedrückt, so ist die Oberfläche nach dem Schliff mit den regelmäfsigsten Blumen, Sternen u. s. f. besäet. Dies ist Millefiori im engeren Sinne. Man hat Elemente, deren Querschnitt jedes Mal ein Familienwappen darstellt, woraus man Hemdknöpfe etc. verfertigt. Die eigentlichen Millefioriarbeiten sind sehr kostspielig, weil in der Regel viele zu Grunde gehen; denn unter allen Glasmassen ist diese am wenigsten homogen und reifst daher am leichtesten. Die Scherben mit dem theuer gefärbten Glase sind jedesmal verloren, und können wegen der vielen Farben nicht mehr eingeschmolzen werden.

Filigran heifsen die Glasarbeiten, welche in ihrer durchsichtigen Masse, weifse undurchsichtige Fäden aus Zinnoxyd- oder Arsenikglas (Email) enthalten. Diese Fäden sind jederzeit sehr fein und gleichmäfsig, bald gerade und parallel, bald spiralförmig, bald zickzack u. s. f. Die Elemente dazu sind Emailstäbchen mit farblosen Glas überfangen. Sie werden an der innern Wand einer Form in regelmäfsiger Vertheilung aufgestellt, worin man einen Cylinder von farblosem Glas aufbläst. Da die Form und somit die Stäbe vorher erhitzt sind, so kleben sie an der Oberfläche des Cylinders fest und werden durch Bearbeitung auf dem Marbel vollständig in die Masse eingedrückt, während man diese zu einem Trinkglas etc. ausbläst. Befestigt man ein Stäbchen von Email und ein Stäbchen von durchsichtigem Glase neben einander und überfängt beide mit Glas der letzteren Art, so ist der Email nicht mehr in der Achse, sondern neben derselben und muss daher durch Torsion des Ganzen eine Spirale bilden. Wird diese Spirale abgeplattet, so bilden die Gänge derselben ein Zickzack.

Das Ueberfangen. Manche Farben, wie das Rubinroth durch Kupferoxydul, sind so aufserordentlich intensiv, dass sie selbst bei geringen Zusätzen der färbenden Materie schon bei der Dicke einer Fensterscheibe anfangen, undurchsichtig zu werden. In diesem Falle hilft man sich mit dem sog. Ueberfangen, d. h. Ueberziehen von gewöhnlichem Glase mit einer dünnen Schicht des gefärbten Glases. Alles rothe Fensterglas der Kirchenfenster etc. ist auf diese Art gemacht. Das Ueberfangen geschieht ganz im ersten Anfange des Blasens der Cylinder. Es wird gewöhnlich angegeben, dass man den zum Aufblasen bestimmten Glasballon in einen Hafen mit rothem Glas tauche. Diese Meinung ist irrig; das rothe Glas wird vielmehr aufserhalb des Ofens aus freier Hand auf den Glasballen aufgezogen. Dasselbe kann, wie beim Fensterglas, mit jedem anderen Geräthe vorgenommen werden. Bei der verhältnissmäfsigen Dünne des Ueberfanges kann dieser stellenweise weggeschliffen werden, so dass die Farbe des Grundes zum Vorschein kommt. Dies ist eine der beliebtesten Verzierungen bei gefärbten und geschliffenen Waaren geworden.

Glasgespinnst. Die Dehnbarkeit des erweichten Glases ist so grofs, dass es zu Fäden ausgezogen werden kann, welche dünner sind, als das dünnste Haar, ja so dünn, wie ein Coconfaden, so dass solche Glasfäden gebogen und wenn auch nicht einzeln, doch in Bündeln geknüpft werden können. Wenn man ein Stück Glas in der Löthrohrflamme weich erhält und den Anfang eines davon ausgezogenen Fadens auf einen Haspel befestigt, so kann man binnen kurzer Zeit einen Strang von Glasfäden spinnen, wenn man mit dem Aufhaspeln und dem Abschmelzen gehörig gleichen Schritt hält. Darin aber liegt eben die

Schwierigkeit. Häufig wird der Faden zu dünn und schmilzt ab; ebenso häufig wird das Glas zu kalt, und der Faden zu dick oder gar knotig. Die Gewebe aus solchen Glasfäden besitzen einen prachtvollen Atlasglanz, welcher den der Seide weit hinter sich zurücklässt, und können viel leichter und dauerhafter in Farben dargestellt werden, als thierische oder vegetabilische Fasern. Sollen diese Gewebe nicht bloſs vorübergehender Schmuck oder Zierrath, sondern auch ein wirklicher Kleidungsstoff werden, so müssen die einzelnen Fasern nicht nur auſserordentlich dünn, sondern auch auſserordentlich gleichmäſsig seyn. Bei den gewöhnlichen Geweben brechen die Fäden sehr bald, und machen die Oberfläche stachelig. Neuerdings hat man in Frankreich die Stoffe aus Glasgespinnst wieder aufgenommen und auszubilden gesucht. So Olivi, Dubus-Bonnel, Vouillon u. A. Dubus ist es angeblich gelungen ein Glasgespinnst herzustellen, welches sich als Einschlag oder ganz auf dem Jacquard-Stuhle verweben lassen soll. Doch ist sein Verfahren nicht öffentlich bekannt geworden.

Incrustationen. Man sieht häufig geschliffene Krystallwaaren, welche an einer Facetta oder sonst passenden Stelle, mitten in der Glasmasse der Wand einen Kopf oder eine Figur en relief, scheinbar aus mattem Silber oder mattem Gold enthalte. Diese Kunst ist von einem böhmischen Glasmacher erfunden worden, als dieser zufällig einen ähnlichen Silberglanz auf dem filzigen Blatte eines Gewächses beobachtete, worauf ein Wassertropfen stand. Es gelang ihm, denselben Effect in Glas und zwar auf die folgende, noch jetzt gebräuchliche Weise hervorzubringen. Man fertigt zuerst einen flachen Abdruck der betreffenden Figur von Pfeifenthon oder Porzellanmasse, welche en bisquit gebrannt werden, also eine matte Oberfläche haben. Diese Abdrücke werden nun auf die dazu bestimmte Stelle des bereits geformten Gefäſses aufgedrückt, und dann mit einer Lage rothwarmen Glases derselben Gattung überzogen. Dieses Ueberziehen muss so geschehen, dass weder Luftblasen mit eingeschlossen werden, noch Rampen oder Wellen entstehen und erfordert eine bedeutende Geschicklichkeit. Nach dem Kühlen wird das Ganze geschliffen und polirt und dadurch der eingesetzte Abdruck in scharfen Umrissen sichtbar, welcher dann aufs Täuschendste das Ansehen von mattem Silber hat. Das Glas liegt nämlich nur dem Scheine nach dicht auf der Thonfläche und berührt in Wirklichkeit nur die hervorragenden Punkte dieser matten Fläche, so dass eine gleichmäſsige und dünne Luftschicht mit eingeschlossen bleibt. Der Glanz der inneren Oberfläche des Glases giebt das silberartige Ansehen. Giebt man dem Glasüberzuge eine passende gelbe Farbe, so erhält er das Ansehen des matten Goldes. *K.*

Glasblasen. In diesem Artikel soll eine kurze Anleitung gegeben werden, wie man Glasröhren vor der Lampe zu behandeln hat, um dieselben zu biegen, aneinander zu löthen, zu Kugeln oder anderen Gefäſsen aufzublasen, Operationen, die alle Chemiker oft vorzunehmen haben. Es kommt dabei vorzüglich in Betracht, die Lampe und das Gebläse, die Wahl des Glases und dessen Behandlung im Allgemeinen; zuletzt soll noch eine kurze Andeutung der Anfertigung der am häufigsten erforderlichen Gegenstände folgen[1]). Einige Uebung und die ge-

[1]) S. Anleitung zur Bearbeitung des Glases von Dr. Körner, Jena 1831, und

legentliche Beobachtung eines gewandten Glasbläsers, befähigen leicht zu der für die chemischen Zwecke nöthigen Geschicklichkeit.

Am gewöhnlichsten wendet man eine Lampe an, welche aus einem etwa 1½ Zoll hohen, 6—8 Zoll langen, 4 Zoll breiten ovalen Kästchen aus Weifsblech besteht. An der schmalen Seite des in der Mitte getheilten und dort um ein Charnier von beiden Seiten aufklappbaren Deckels ist ein rundes, etwas mehr als Zoll grofses Loch ausgeschnitten, was dem durch eine innerhalb des Kastens befindliche Tülle festgehaltenen Dochte den Durchgang gestattet. Das Kästchen wird ganz mit Oel gefüllt und der Reinlichkeit halber auf eine flache Schale von Weifsblech gestellt. Talg giebt eine stärkere Hitze als Oel, wird daher auch von den eigentlichen Glasbläsern gewöhnlich benutzt, muss aber bei jedesmaliger Anwendung erst geschmolzen werden und ist deshalb im Laboratorium sehr unbequem. Man hält die Lampe immer ziemlich gefüllt, weil, wenn der Docht das Oel mehr als einen halben Zoll hoch saugen muss, er rasch verkohlt und keine Hitze giebt. Der mehr als Zoll dicke Docht besteht aus neben einander liegenden, losen Baumwollenfäden, wie in den gläsernen Spirituslampen, und wird am besten dadurch zusammengehalten, dass man dieselben in einen cylindrischen geflochtenen Docht von etwas mehr als 1 Zoll Durchmesser einzieht. Man lässt den Docht ohngefähr einen halben Zoll über den Deckel herausstehen, erleichtert die Anzündung durch vorheriges Aufgiefsen von einigen Tropfen Terpentinöl, streicht die Mitte desselben gleichmäfsig auseinander und leitet den Luftstrom durch die dadurch gebildete Rinne. Durch Beidrücken und Zurückschieben des Dochtes gelangt man leicht dahin, dass die ganze Flamme von dem horizontal eingeblasenen Luftstrom in dieselbe Richtung gelenkt wird und ohne Rauch verbrennt. Je nachdem man das Mundstück des Gebläses nur bis vor den Docht reichen lässt, oder mehr oder minder tief in denselben hineinrückt, erhält man eine gröfsere und breitere oder schmälere und spitzere Flamme. Sind die Dochtfäden wohl geordnet, das Mundstück von der entsprechenden Weite, etwa ½—¾ Linie Durchmesser, bei einem wenigstens 1 Zoll und etwas mehr dicken Dochte, so lässt sich jede Form und Art der Flamme leicht erhalten, nur hüte man sich bei dem Andrücken und Zurechtemachen des Dochtes, denselben zu zerzausen; mit einem verwirrten Dochte ist es unmöglich, rasch eine gute Flamme je nach Bedürfniss herzustellen. Ebenso lasse man das Mundstück, wenn man aufhört zu blasen, nie in der Flamme stecken, sonst setzt sich Rufs in demselben an, es verengt sich dadurch, und der Wind tritt matt und unregelmäfsig aus der beschmutzten Röhre aus. Bedarf man eine sehr grofse Flamme, so muss man den Docht weiter herausziehen und ein weiter gebohrtes Mundstück aufsetzen, gewöhnlich ist es dann aber nöthig, weniger gepressten Wind anzuwenden, für sehr spitze Flammen kann man sich mit kurzbrennendem Docht und engeren Mundstücken begnügen, muss dagegen den Wind stärker pressen. In den meisten Fällen wird man jedoch mit einem Blasrohre von oben angedeuteter Weite ausreichen und sich durch die Stellung desselben helfen können, um die nöthige Form und Art der Flamme zu erhalten. Das Mundstück wird am besten durch cylindrisches Bohren eines etwa 2 Linien

---

Dingl. polytechn. Journ. Bd. 48. S. 121; ferner Berzelius' Lehrbuch der Chemie. 4te Aufl. Bd. X, S. 303.

dicken Messingdrahtes gefertigt. Man hüte sich, dasselbe beim Reinigen etwa an der Spitze zu erweitern. Am billigsten und bequemsten ist es, dasselbe in ein Bleirohr einzustecken und dadurch beweglich mit dem Gebläse zu verbinden.

Als Gebläse wendet man gewöhnlich einen unter dem Tisch, worauf die Lampe steht, befestigten doppelten Blasebalg an, der mit dem Fufse getreten wird. Die obere Platte des Balges verbindet man auf allen vier Seiten mit gleichmäfsig gefaltetem Leder mit der feststehenden Mittelplatte; sie steigt daher, wenn der Balg mit Wind gefüllt wird, horizontal auf. $^2/_3$ des Raumes unter dem Tische werden dadurch fast vollständig als Windkasten benutzt. Durch Auflegen einiger Gewichtsstücke erzielt man die nöthige Pressung. Die untere Balgplatte wird an der linken schmalen Tischseite vermittelst Charnieres an die mittlere feststehende befestigt und kann durch den an der rechten Seite hervortretenden längeren Arm eines gegen die herabfallende Seite der unteren Balgplatte drückenden Hebels mit dem Fufs leicht gehoben werden. Auch diese Platte muss beschwert seyn, damit sie, sobald der Druck des Fufses nachlässt, schnell herabsinkt. In der Mittelplatte befindet sich ein Loch, was mit einer mit Filz überzogenen Lederscheibe bedeckt ist und sich nach dem Windkasten hin öffnet, wenn der untere Theil des Balges gehoben wird, jedoch sich fest schliefst, wenn der Druck von dieser Seite beim Herabgehen nachlässt. Ein ebenfalls sich nach innen öffnendes ähnliches Ventil sitzt in der unteren Balgplatte, um Luft beim Herabsinken der unteren Balghälfte eintreten zu lassen, sich aber zu schliefsen, wenn sie durch das Treten gehoben wird. Es ist gut, wenn der Balg etwa $1^1/_2$ Fufs breit, wenigstens 2 Fufs lang ist und der obere Windkasten sich bis zu 1 Fufs Höhe mindestens ausdehnen kann. Man darf dann sehr ruhig treten, was die Arbeit mit den Händen sehr erleichtert, und erhält einen gleichmäfsigen Luftstrom und somit eine gleichmäfsige Flamme. Das Windrohr befestigt man an der mittleren feststehenden Balgplatte und lässt es durch die Tischplatte hindurchtreten, wo man mittelst eines weichen Korkes das das Mundstück tragende Bleirohr einsetzt.

Statt der oben beschriebenen Lampe wendet man wohl auch solche mit doppeltem Luftzuge an; die innere und äufsere Wand des Dochtträgers müssen dabei weiter wie bei den gewöhnlichen Berzelius'schen Spirituslampen von einander abstehen, damit man 4 bis 5 runde Dochte von abnehmendem Durchmesser in einander stecken und aufziehen kann. Es ist sehr leicht mit solchen Lampen, wenn man einmal ausprobirt hat, wie weit das Mundstück in die innere Röhre des Dochthalters hineinreichen muss, eine sehr weite Flamme zu erhalten, aber man kann die Form und Beschaffenheit der Lampe nicht so schnell und beliebig wechseln, wie bei der eben beschriebenen einfacheren. Zu einfachen Arbeiten, Biegen oder Ausziehen und Zuschmelzen von Röhren reicht oft schon die Hitze einer gewöhnlichen Berzelius'schen Spirituslampe, die man mit weit ausgeschraubtem Docht in gleicher Weise auf den Blastisch stellt, hin; zu gröfseren Arbeiten ist Spiritus, weil er zu wenig Hitze giebt, ganz ungeeignet.

Man hat vielfache Vorschläge gemacht, die etwas grofsen Blastische durch kleinere und billigere Einrichtungen zu ersetzen. Häufig sind die sogenannten Anolipile (Bd. I. S. 96) empfohlen worden. Sie sind jedoch fast unbrauchbar zu nennen, da die Weingeistflamme, wie schon bemerkt, zu

wenig Hitze giebt, besonders aber, weil man die Beschaffenheit und Form der Flamme fast gar nicht in seiner Gewalt hat. Als Ersatz für den Blasbalg hat man vorgeschlagen, eine grofse Rindsblase an eine Mundstückröhre, welche eine Flamme, die an jeden Tisch geschraubt werden kann, trägt, zu befestigen, um die Blase ein Netz zu ziehen, an welches man Gewichte hängt, oder dieselbe mit den Knieen zusammenzudrücken. Es ist mit der Blase ein zweites durch ein nach innen sich öffnendes Ventil verschlossenes Rohr verbunden, was dazu dient, von Zeit zu Zeit neue Luft einblasen zu können. Gute Arbeiten wird hiermit Niemand ausführen können und zum Nothbehelf dient ebenso vortheilhaft ein gewöhnliches in einem Retortenhalter fest geklemmtes Löthrohr, womit man aber weder gröfsere Glasmengen hinreichend erhitzen noch andauernd arbeiten kann. Die Anwendung von Gasometern statt Blasbälgen ist sehr wenig zu empfehlen, da oft der Fall eintreten wird, dass sie gerade entleert sind, wenn man noch der Flamme bedarf, wodurch dann fast jedesmal die ganze Arbeit vernichtet wird.

Was die Wahl des Glases betrifft, so versteht es sich von selbst, dass ganz schwerschmelzbares, wie z. B. die böhmischen Verbrennungsröhren, welche reines Kaliglas sind, die Arbeit sehr erschwert, zum Theil ganz unmöglich macht, gröfsere Kugeln und dergleichen aufzublasen; ebenso unangenehm ist aber auch manches leicht flüssige Glas, was leicht bis zum Abtropfen erweicht und bei nicht viel niedrigerer Temperatur ganz fest wird. Französisches Natronglas mit blassgrünlichem Bruch ist, wenn die Wandungen der zu verarbeitenden Röhren nicht gar zu dünn sind, am leichtesten zu behandeln. Es wird leicht weich und bleibt lange sehr zähe, so dass man es stark erhitzen kann, ohne es zu sehr zu erweichen und dann genügende Zeit behält, es aufserhalb der Flamme zu bearbeiten. Bleigläser sind deshalb schwierig vor der Lampe zu behandeln, weil sich sehr leicht etwas Blei reducirt und die Masse schwarz färbt. Ist man gezwungen, solches Glas anzuwenden, so muss man mehr vor, als in der Flamme und möglichst kurze Zeit erhitzen. Verschiedene Glassorten darf man wo möglich nie zusammen verarbeiten. Röhren, die bei dem Durchsehen der Länge nach auf dem Bruch eine ungleiche Farbe zeigen, sind in der Regel nicht zusammen verarbeitbar. Sie dehnen sich ungleichmäfsig aus und pflegen daher beim Erkalten ganz gewöhnlich an den Löthstellen zu springen. Die Röhren müssen von Sand, Staub, Feuchtigkeit und Fett vollkommen frei sein, wenn man guten Erfolg erzielen will. Sie dürfen weder Knötchen von Sand noch Blasen enthalten, und müssen rundum von gleicher Wandstärke seyn; aus zusammengefallenen, ovalen Röhren lassen sich keine regelmäfsigen Arbeiten herstellen. Bei manchen schlecht bereiteten aus nicht genügend lang geschmolzenem Glase gefertigten Glasröhren entstehen, wenn man sie stark erhitzt, Massen von kleinen Bläschen, so dass sie ganz schwammartig auftreiben; diese sind natürlich ganz unbrauchbar.

Man bedarf bei der Verarbeitung, wie wir nachher sehen werden, vorzüglich zwei Arten von Flammen, einmal die sogenannte Stichflamme, welche man erhält, wenn das Mundstück etwas in den Docht hineingeschoben und ein mäfsig gepresster Wind angewandt wird; sie concentrirt ihre ganze Hitze auf einen kleinen Raum und wirkt dort sehr rasch; zweitens die rauschende Flamme, welche entsteht, wenn man das Mundstück nur bis an den Docht oder nicht einmal ganz so weit heranrückt,

es etwas höher richtet und möglichst gepressten Wind anwendet. Sie breitet sich weiter aus und hat ein ausgefasertes Ansehen; den eigenthümlichen Ton und die Farbe des vorderen Drittheiles, welches nicht mehr stark leuchtend, sondern durchscheinend gelbroth seyn muss, lernt man bald als entscheidende Kennzeichen für diese Flamme kennen, wenn sie ihren Zweck, eine grofse Glasmenge gut zu erhitzen, erfüllen soll.

Das zu verarbeitende Glas soll nie stärker, als es gerade nöthig ist, erhitzt werden. Je dicker die Wandstärke und je weiter das Kaliber der Röhre, desto vorsichtiger muss man dieselbe erwärmen durch anfänglich sehr rasches Bewegen über, dann vor und zuletzt in der Flamme. Es giebt Glasröhren, die selbst bei der gröfsten Vorsicht kaum mit einiger Sicherheit sich erhitzen lassen, ohne zu springen. Bisweilen gelingt es, dieselben doch zu verarbeiten, wenn man sie vorher in der nicht angeblasenen Flamme recht stark berufsen lässt. Auch das Abkühlen der verfertigten Gegenstände muss langsam geschehen, namentlich wenn verschieden dicke und weite Röhren zusammengelöthet worden sind. Auch hier kann man in besonders schwierigen Fällen das Berufsen benutzen, wobei nur zu beachten, dass man den Gegenstand am besten noch glühend aus der angeblasenen Flamme in die rufsend brennende bringt und so lange darin erhält, bis er stark geschwärzt ist. Berührung der noch warmen oder gar heifsen Gegenstände mit metallenen Geräthschaften oder gar feuchten Körpern veranlasst fast unfehlbar ein Springen derselben; am besten legt man dieselben auf einige flache Holzkohlenstücke.

Soviel es irgend angeht, müssen alle zu bearbeitenden Gegenstände immer in der Flamme und zwar fortwährend in derselben Richtung langsam und gleichförmig gedreht werden, damit die Erhitzung allseitig möglichst gleichmäfsig vor sich gehe. Man hat sich davor zu hüten, dass die Flamme nicht in die Röhren spiele, namentlich wenn man nicht ganz in der äufsersten Spitze der Flamme arbeitet, deren gröfste Hitze sich stets in dem vorderen Drittheile concentrirt.

Hat man Gegenstände aus vielen einzelnen Stücken zusammen zu setzen, so vollende man, so weit es angeht, einzelne Theile und setze diese erst dann aneinander. Muss man so kurze Stücke behandeln, dass man sie der Hitze halber nicht mit der Hand halten kann, so geht es meistens, dass man an dieselben eine andere Röhre oder einen Stab anschmilzt und nach vollendeter Arbeit wieder abschneidet. Dabei ist nur zu beobachten, dass wenn man die Gegenstände längere Zeit aus der Flamme nimmt oder die Ansatztelle sonst erkalten lässt, ein Abspringen stets zu fürchten ist. Das Anfassen mit kleinen eisernen Zangen ist nur dann anzuwenden, wenn es gar nicht anders angeht, denn sie halten selten das Glas fest, veranlassen sehr leicht ein Zerspringen etc.

Das Zerschneiden der Glasröhren zu der erforderlichen Länge ist in den meisten Fällen sehr leicht. Sind die Röhren nicht über ½ Zoll weit und nicht allzu dünnwandig, so darf man nur einen kleinen Querschnitt mit einer feinen scharfen dreikantigen englischen Feile machen und dann kräftig der Länge nach ziehen, um einen glatten rechtwinkligen Querbruch zu bewerkstelligen. Sind die Röhren sehr weit und sehr dick, oder sehr dünnwandig, so macht man ebenfalls nur einen kleinen Querschnitt mit der Feile und berührt das Ende desselben mit einer glühenden Draht- oder Thermometerrohrspitze oder mit einer

Sprengkohle. Den entstehenden Sprung kann man hierdurch leicht in der gewünschten Richtung weiter führen.

Die durch den Bruch entstandenen scharfen Ränder runden sich, wenn man sie in die Flamme bringt, bei regelmäfsigem Drehen von selbst gleichmäfsig ab. Man muss aber nur die Ränder selbst erhitzen, sonst zieht sich die Röhre zusammen. Regelmäfsig abgeschmolzene Ränder geben der Röhre eine grofse Stärke, so dass man selbst in dünnwandige Röhren alsdann einen weichen Kork sehr fest einsetzen kann. Man wird deshalb selten eine Verstärkung des Randes durch Umlegen eines Glasfadens und inniges Anschmelzen desselben nöthig haben, zumal da eine solche Verbindung leicht wegen ungleicher Dicke Springen veranlasst. Will man den Rand erweitern, so geschieht dies am leichtesten durch Erhitzen des äufsersten Endes der Röhre, bis es eben weich wird, und Aufweiten des erweichten Glases, indem man ein pfriemenförmiges Eisen hineinsteckt und in derselben Richtung, wie die Röhre, nur viel schneller dreht. Sollen die Ränder weiter umgelegt werden, so benutzt man besser einen kegelförmig zugespitzten Cylinder von Holzkohle statt des Eisens, jedenfalls muss man, nachdem die Form gegeben ist, das Glas nochmals bis zum Weichwerden erhitzen.

Das Biegen und Ausziehen der Glasröhren sind zwei Operationen, die fast täglich vorkommen. So einfach sie auf den ersten Augenblick erscheinen, so sind sie doch nur mit einiger Uebung unter allen Bedingungen gut auszuführen.

Was zuerst das B i e g e n betrifft, so lassen sich mehr als ½ Zoll weite Glasröhren, namentlich wenn die Wandungen dünn sind, nicht wohl über der Lampe schön biegen, man legt sie am besten in einen Ofen, wie man solche für die organische Analyse bedarf, oder zwischen ein Paar 6 — 8 Zoll von einander aufgestellte Backsteine und umgiebt sie allseitig mit glühenden nicht zu kleinen Holzkohlen, während man sie fortwährend dreht und etwas vor- und rückwärts schiebt. Es wird von einer gut gebogenen Röhre verlangt, dass weder die convexe Seite der Krümmung eingefallen sey, noch die concave Falten oder Runzeln zeige. Durch g a n z s c h w a c h e s Einblasen und Ziehen der Länge nach während des Biegens kann man sich einigermafsen bei sehr dünnwandigen Röhren helfen. Sehr schön lassen sich von geübten Händen solche Röhren biegen, wenn man sie vorher mit feinem heifsem Sand füllt. Starkwandige und nicht gar zu weite Röhren biegen sich leicht vor der Lampe. Man dreht sie und führt sie rasch in der Flamme hin und her, um den ganzen Theil, der zur Biegung kommt, auf einmal zu erhitzen; man hält die convexe Seite dabei etwas weniger heifs. Im Allgemeinen hat man darauf zu sehen, dass das Glas nicht heifser als nöthig wird, um sich ohne Anwendung von Kraft biegen zu lassen. Ist es nicht weich genug, so dass man Gewalt anwenden muss, so springt es meistens auf der convexen Seite, indem es dort rascher erkaltet. In den meisten Fällen hat man nicht zu vergessen, dass beide Schenkel und die Krümmung in einer Ebene liegen sollen.

Das A u s z i e h e n d e r R ö h r e n hat wenig Schwierigkeit, wenn nicht bestimmte Anforderungen gemacht werden. Man erhitzt unter stetem Umdrehen eine Stelle der Röhre auf allen Seiten gleichmäfsig und zieht, nachdem man sie aus der Flamme genommen, unter fortwährend gleichmäfsigem Drehen an beiden Enden. Erhitzt man nur einen möglichst schmalen Ring der Röhre mit der Stichflamme sehr

stark und zieht möglichst rasch aus, so bildet sich an beiden getrennten Theilen ein kurzer steiler Kegel, der in einem langen sehr dünnen Faden endet; erhitzt man weniger stark und zieht langsam, so bilden sich lange, nur allmählich sich verjüngende Spitzen. Sollen die Spitzen stark von Glas seyn, unb die beiden Röhrenenden nicht getrennt, sondern die Röhre mit nicht allzusehr verminderter Wandstärke nur verjüngt werden, so erhitzt man nicht mit der Stichflamme, sondern in breitem rauschenden Feuer einen längeren Theil der Röhre und zieht langsam aus. Soll die Röhre äufserlich nur wenig oder gar nicht an Dicke verlieren, die innere Oeffnung aber verjüngt, die Wandstärke somit stark vermehrt werden, so staucht man das Glas, d. h. man schiebt bei fortwährend gleichmäfsiger Umdrehung beider Enden dieselben ganz langsam fortwährend in dem Maafse gegen einander, als durch das heftige Feuer die ganz weiche Röhrenstelle ihren Durchmesser vermindert. Man kann dies bis zum Verschliefsen der Röhre fortsetzen. Drückt man zu rasch, so erhält man Wulste, die sich nur durch Aufblasen und Zusammenfallenlassen des erweiterten Theiles in der Flamme gleichmäfsig zertheilen lassen. Soll man die Röhren in sehr lange Spitzen ausziehen und darf sich dabei die Wandstärke derselben stark vermindern, so erhitzt man ein möglichst langes Stück sehr heftig und zieht dann rasch aus unter fortwährendem Drehen und gelindem Einblasen in die auf einer Seite geschlossene Röhre. Je nachdem man schwächer oder stärker bläst und schneller oder langsamer auszieht, erhält man mehr oder minder rasch verjüngte Spitzen; man kann es auf diese Weise sogar dahin bringen, die Röhre fast von gleichbleibender Weite und nur verminderter Wandstärke zu erhalten; dies erfordert jedoch grofse Geschicklichkeit.

Soll schwer schmelzbares Glas zu einer langen Spitze ausgezogen werden und die Wände derselben stark bleiben, so muss das Ausziehen in der Flamme geschehen. Man richtet die Flamme etwa in einem Winkel von 60° gegen die Röhre und schiebt diese unter fortdauernd raschem Drehen gerade in dem Maafse nach, dass die Verjüngung durch Ziehen an dem zweiten Ende der Röhre in gewünschter Weise von Statten geht. Hat man die Röhre zu rasch nachgeschoben, so bleibt das Auszuziehende zu dick, hat man zu langsam nachgeschoben und dadurch zu sehr erhitzt, so wird man leicht zu dünn ausziehen; es ist dann überaus schwierig, durch stellenweises Erhitzen und Ausziehen den Fehler auszugleichen. Zieht man recht rasch und erhitzt nur eine schmale Zone der Röhre in der Stichflamme, so erhält man dünne Fäden. Steht neben dem Blasetisch ein leichtlaufender Haspel, befestigt man das abgezogene Röhrenendchen rasch in einer kleinen Klammer oder mittelst eines daran gebundenen Fadens, der schon an dem Haspel sitzt, dreht diesen entsprechend rasch um und schiebt das heifse Röhrenende in dem Maafse in die spitze Stichflamme nach, dass immer nur wenig Glasmasse zum Ausziehen hinreichend erweicht ist, der ausgezogene Faden aber auch nicht Zeit behält, durch die Flamme abgeschmolzen zu werden, so kann man beliebig feine Fäden spinnen. Hat man Röhren zum Ausziehen gewählt, so bleiben die Fäden hohl, man mag sie noch so dünn spinnen; sind dagegen Glasstäbe verwandt worden, so sind die Fäden natürlich ebenfalls voll. Recht fein gesponnen ist das Glas, wie bekannt, so elastisch, dass es sich zu höchst brillanten Stoffen verweben lässt, namentlich zu gewebten Tapeten

hat es eine schöne Verwendung gefunden. Auch Perücken hat man davon gefertigt; diese lassen sich mit dem heifsen Eisen kräuseln, wie Haare.

Um Röhren abzuschmelzen und zu verschliefsen, zieht man sie rasch zu einem kurzen Kegel, wie oben beschrieben, aus und erhitzt die äufserste Spitze desselben. Den kleinen vollen Knopf, der sich hier bildet, nimmt man durch Berühren mit einem glühenden Eisendraht oder einem heifsen Glasstabe weg, und wiederholt dies Verfahren, bis nur noch ein ganz unbedeutendes Knötchen vorhanden ist. Am häufigsten wird ein halbkugliger Verschluss mit gleichmäfsiger Wandstärke gewünscht, der den Wechsel der Temperatur am besten verträgt. Zu dem Zweck erhitzt man nach Hinwegnahme des Knötchens den ganzen Kegel und bläst gelinde in das Rohr, während man das verschlossene Ende gerade nach oben hält. Sollte der kugelförmige Boden noch nicht ganz gleichförmig seyn, so erhitzt man nochmals, indem man die Flamme vorzüglich gegen die Mitte des Bodens richtet, der sonst leicht etwas zu dick ausfällt, und bläst auf. Soll der Boden flach seyn, so drückt man den schwach rund aufgeblasenen, recht gleichmäfsig erhitzten Boden auf eine eben geschnittene, horizontal liegende Holzkohle, bringt aber das Glas sogleich wieder in die Flamme und läfst es dann möglichst langsam erkalten, ohne es auf den Boden zu stellen. Soll er eingezogen seyn, wie bei den Weinflaschen, so kann man entweder mit einer eisernen Spitze, welche man in der Richtung der Axe der Röhre hält, den Boden hineinstofsen oder durch Saugen die Luft in dem Röhrchen verdünnen und dadurch das Einstülpen des Bodens bewirken.

Soll eine Kugel mit dünner Wandung an das Ende einer Röhre geblasen werden, so verschliefst man dieselbe gleichmäfsig, wie oben angegeben, erhitzt dann ein etwas längeres Stück derselben und treibt die erweichte Glasmasse, indem man die Röhre senkrecht in die Höhe hält und fortwährend dreht, durch Blasen zu der gewünschten Weite auf. Dabei ist zu bemerken, dass man das Glas nie weiter als zum Rothglühen zu erhitzen braucht, dass man im ersten Moment nicht zu heftig, sondern nur gelinde anfangend und immer steigernd die Luft in die Röhre blasen und zusammenpressen darf. Soll eine gröfsere oder dickwandigere Kugel an das Ende einer Röhre geblasen werden, so kann dies dadurch geschehen, dass man letztere zu einer längeren nicht allzu dünnen Spitze auszieht, dann einen breiteren, zunächstliegenden, noch nicht verjüngten Theil erhitzt, gelinde hineinbläst und die Spitze gegen die Röhre schiebt. Dadurch staucht man das Glas, erweitert etwas den Durchmesser der Röhre und verdickt die Wandung. Man fährt hiermit fort, bis man die nothwendige Glasmasse für die beabsichtigte Kugel angehäuft hat, erhitzt alsdann an der bereits stark verjüngten Stelle und entfernt durch einen raschen Zug die Spitze, nimmt das sich bildende Knötchen hinweg, bläst etwas auf, erhitzt jetzt die ganze gestauchte Glasmasse, vergröfsert ihren inneren Durchmesser etwas und giebt ihr durch Einblasen eine kugelförmige Gestalt, worauf man die Kugel in der gewünschten Gröfse durch nochmaliges Erhitzen und genügendes Aufblasen vollendet.

Will man sich für die Destillation ganz kleiner Mengen geeignete kleine Retorten anfertigen, so verfährt man folgendermafsen: Man zieht eine nicht zu dünnwandige Röhre auf der einen Seite in eine lange

möglichst starke Spitze und, einige Linien davon entfernt, je nach der beabsichtigten Gröfse der Retorte zu einer ziemlich dünnen Spitze aus, erhitzt den unveränderten Theil der Röhre am stärksten nach der dünnen Spitze hin, und bläst, während die starke Spitze verschlossen und senkrecht nach unten gerichtet ist, Luft ein unter fortwährendem Drehen und gelindem Ziehen. Hierdurch erhält man eine eiförmige Erweiterung des erhitzten Röhrenstücks. Man erhitzt den kegelförmigen Theil der dicken Spitze zunächst an der Kugel und biegt unter gelindem Einblasen dieselbe spitzwinklig um, öffnet die stärkere Spitze, erhitzt dicht an der dünneren mit der Spitzflamme, zieht diese Spitze ab, nimmt das bleibende Knötchen hinweg und verfährt wie beim Verschliefsen jeder Röhre.

Auf ganz gleiche Weise, wie bei der Kugelbildung am Ende der Röhre, verfährt man, wenn solche in der Mitte der Röhren aufzublasen sind. Man verschliefst die Röhre an einer Seite, erhitzt die betreffende Stelle hinreichend, und staucht, wenn nöthig, das Glas zusammen, wobei vor allem darauf zu sehen ist, dass man die beiden Röhrenenden stets gleich schnell und vollkommen um dieselbe Axe dreht, weil sich sonst der erweichte Glastheil verschiebt, an einer Stelle dicker wird, als an der anderen, und dann nur sehr schwierig zu einer gleichmäfsigen Kugel aufzublasen ist. Während des Blasens hält man die Röhre horizontal und dreht sie ziemlich rasch; die nach unten gekehrte Glasmasse erkaltet nämlich immer viel rascher, als die nach oben gerichtete, und es würde sich daher ohne die drehende Bewegung vorzugsweise nur die obere Seite ausdehnen, somit die Kugel ganz schief werden. Ist die Masse des Glases, die man zu erweichen hat, grofs, und soll eine weite Kugel aufgeblasen werden, so bläst man erst eine kleinere Kugel, bringt die dann wieder in die rauschende Flamme und dreht sie darin möglichst gleichmäfsig um, so dass sie bei starker Hitze allmählig wieder zusammenfällt. Alle Sorgfalt ist hierbei darauf zu richten, dass man das erweichte Glas nicht verschiebe; wenn sich Falten bilden, muss man sie sogleich durch schwaches Einblasen zu glätten suchen. Eine dicke Glasmasse lässt sich nämlich nicht hinreichend erhitzen, um gleichmäfsig aufgeblasen werden zu können. Aehnlich verfährt man, wenn etwa bei dem ersten Aufblasen die Kugel etwas schief geworden seyn sollte, man lässt sie nochmals zusammenfallen und bläst sie mit gehöriger Vorsicht von Neuem auf.

Sollen grofse und starke Kugeln mit engen Röhren versehen werden, so würde es sehr mühsam und schwierig seyn, so viel Glas durch Stauchen der Röhren zusammen zu bringen, als für die Kugeln erforderlich ist. Man löthet in diesem Fall ein dickeres und weiteres Glasrohr an die dünnen Röhrenenden und bläst daraus die Kugeln auf. Die dickere Glasröhre wird in der zweckmäfsigen Länge an beiden Seiten zu langen nicht zu schwachen Spitzen ausgezogen, um daran sicher gehalten werden zu können. Man verschliefst das äufserste Ende der einen Spitze, schneidet die andere rechtwinklig auf die Axe so ab, dass die Oeffnung gerade so weit wird, wie die der anzusetzenden engen Röhre, erhitzt die Ränder beider bis zum Weifsglühen und bringt sie gerade gegen einander. Es ist vor allem darauf zu sehen, dass nicht durch zu langes Erhitzen oder durch zu festes Gegeneinanderdrücken sich an dieser Stelle zu viel Glas anhäufe, was nachher nur schwierig gleichmäfsig vertheilt werden kann. Die zusammengelöthete Stelle erhitzt man stark, bläst sie ein wenig auf, lässt sie in der Flamme wieder zusammenfallen und wiederholt dies, bis

man die Löthstelle kaum mehr erkennen kann. Man verschliefst jetzt das äufserste Ende der angelötheten Röhre, schneidet die Spitze der weiteren Röhre ab und verfährt überhaupt gerade wie vorher angegeben. Dies alles führt man mit der Spitzflamme aus. Soll das eingelöthete cylindrische Röhrenstück zu einer Kugel aufgeblasen werden, so verändert man rasch das Feuer in eine breite rauschende Flamme, erhitzt nun die ganze Masse der eingelötheten Röhre und treibt es durch Einblasen unter fortwährend gleichmäfsigem Drehen zu einer regelmäfsigen Kugel auf. War die Röhre sehr dick von Glas und soll die Kugel grofs werden, so gelingt dies nicht wohl durch einmaliges Erhitzen, sondern man bläst erst die Kugel etwas auf und vollendet sie, nachdem man die verdünnte Glasmasse nochmals recht stark und gleichmäfsig erhitzt hat.

Das Zusammenlöthen weiter und enger Röhren in einer Längs-Axenrichtung hat wenig Schwierigkeit und gelingt bei einiger Uebung sehr bald vollkommen. Weit schwieriger ist die rechtwinklige Verbindung zweier Röhren herzustellen. Man muss zuerst die eine Röhre seitlich durchbohren. Dies geschieht, indem man den betreffenden Punkt durch die Spitze der Stichflamme stark erhitzt und dann in die an der einen Seite verschlossene Röhre einbläst, wodurch ein kleiner Kegel gebildet wird, dessen äufserstes Ende man der Flamme aussetzt und durch rasches Einblasen zu einer äufserst dünnen Blase auftreibt, die meist von selbst platzt oder sonst mit der Feile weggebrochen wird. Auch durch Berühren der erhitzten Stelle mit einem weifsglühenden Glasstabe von passender Dicke und Ausziehen kann man auf der zu durchbohrenden Röhre einen kleinen Kegel bilden und diesen in obiger Weise oder durch Absprengen öffnen. Man hält nun die durchbohrte Röhre unter die Flamme, so dass eben der Rand des Kegels hineinragt, gleichzeitig bringt man den Rand der anzulöthenden Röhre, welche an ihrem anderen Ende verstopft und von gleichem Durchmesser, wie die Oeffnung des Kegels ist, von oben in die Flamme. Sobald beide Ränder weifsglühen, setzt man sie aneinander und bläst ganz wenig auf. Da es nicht möglich ist, einen solchen Apparat gleichmäfsig in der Flamme zu drehen, so muss man eine Stelle der Löthung nach der anderen erhitzen, gelinde auftreiben und wieder zusammenfallen lassen. Es muss dies sehr rasch geschehen, damit kein Punkt der Löthung zu viel abkühlen kann; zuletzt erhitzt man das Ganze so gleichmäfsig als möglich, — aber nur so weit, dass das Glas eben anfängt, weich zu werden, ohne zusammen zu fallen — in der breiten Flamme und lässt möglichst langsam abkühlen. Die nöthige Uebung in dieser Arbeit befähigt zur Anfertigung sehr vieler höchst bequemer Apparate. Man kann auf diese Weise an gewöhnliche Proberöhrchen seitlich eine Röhre ansetzen, durch die obere Oeffnung einen Thermometer einführen, und mit diesem Apparat Destillationen bei bekanntem Hitzgrade oder Siedepunkts-Bestimmungen mit vollkommener Genauigkeit, selbst mit sehr kleinen Mengen von Flüssigkeiten ausführen.

Zum Schlusse erwähnen wir noch der Zusammenlöthung weiter Röhren mit engen in der Weise, dass die engere Röhre ein Stück in die weitere hineinragt. Man erhitzt die anzulöthende Stelle der engeren Röhre stark und drückt die beiden Röhrentheile so gegen einander, dass hierdurch ein Wulst entsteht, die weitere Röhre wird alsdann durch Ausziehen verjüngt, und an der Stelle des Kegels abgeschnitten, dass man eine auf den Wulst der engen Röhre passende Oeffnung erhält. Nun

schiebt man die weite Röhre auf die enge bis nahe an den Wulst, bringt diese Stelle in starkes Feuer und drückt, sobald der Rand der weiten und der Wulst der engen Röhre weifsglühend sind, beide gegen einander. Durch gelindes Aufblasen und Zusammenfallenlassen verbindet man dieselben sicher.

Wer sich durch Uebung in den oben beschriebenen Manipulationen einige Geschicklichkeit erworben hat, wird leicht im Stande seyn, auch alle anderen, dem Chemiker vorkommenden, Arbeiten in Glas auszuführen. *V.*

Glasbohren. Das Bohren und Durchlöchern des Glases ist eine dem Chemiker nicht selten vorkommende Manipulation. Früher führte man dies stets mit Drillbohrern aus, deren Spitze aus Diamant besteht, die aber theuer und nicht für die gröfseren Dimensionen passend zu haben sind. Jetzt hat man gelernt, mit gewöhnlichen Drillbohrern aus hartem Stahl oder mit spitzangeschliffenen dreikantigen Feilen, die man in die Spindel der Drehbank oder den Drillbohrer einsetzt, so rasch wie in Messing Löcher zu bohren, ohne dabei die Werkzeuge besonders rasch abzunutzen. Man muss dieselben nur stets mit durch Stehen an der Luft dick gewordenem Terpentinöl oder mit solchem, in dem man etwas Campfer aufgelöst hat, befeuchten. Frisch destillirtes Terpentinöl hat zwar viel mehr Wirkung, als wenn man den Bohrer nur mit Wasser befeuchtet; aber beide hindern nur einigermaafsen das Springen, ganz und gar nicht das Abnutzen der Bohrer, die fast augenblicklich stumpf werden. Um das leicht stattfindende Aussplittern des Glases im Augenblicke des Durchdringens des Bohrers zu vermeiden, ist es zweckmäfsig, von beiden Seiten in das Glas einzubohren, so dass sich die Löcher in der Mitte des Glases treffen.

Mit immer gröfseren Bohrern oder mit feinen Feilen, die man ebenfalls mit dickem Terpentinöl fortwährend befeuchtet, lassen sich die Löcher leicht erweitern, und von beliebiger Form erhalten. Auf dieselbe Weise kann man mit Schraubenpatrizen Schraubengänge einschneiden; man muss zuerst eine kleinere, dann etwas stärkere nehmen. Drei von zunehmender Stärke sind meist ausreichend.

Hat man sehr weite Löcher zu bohren, so muss man Schmirgel und eine kupferne Röhre anwenden, und auf diese Weise eine Platte herausschneiden. *V.*

Glaselektricität s. Elektricität. Bd. II. S. 817.

Glaserz, eine ältere aber noch jetzt sehr gebräuchliche Benennung für Silberglanz (s. d.). In ältester Zeit bezeichnete der Bergmann das Silber-Hornerz (s. d.) mit diesem Namen, bei welchem sich derselbe, wegen des Glanzes und der Pellucidität dieses Erzes, eher rechtfertigen lässt, als bei ersterem. Vielleicht ist die Benennung Glaserz in Bezug auf den Silberglanz aus Glanzerz entstanden, oder man hat jene beiden, durch geringe Härte, hohes spec. Gew. und hohen Silbergehalt ausgezeichneten Mineralien zuweilen mit einander verwechselt; was besonders dadurch leicht geschehen konnte, dass das Silberhornerz nicht selten mit einem, von seiner theilweisen Zersetzung herrührenden Ueberzuge von Silber oder Schwefelsilber vorkommt. *Th. S.*

Glasfeuchtigkeit des Auges, *humor vitreus*, *corpus vitreum*, ist eine das hintere Segment des Augapfels ausfüllende Flüssigkeit, welche sich in den Maschen einer durchsichtigen structurlosen Haut, der *membrana hyaliodea* eingeschlossen findet. Frisch aus dem Auge genommen, stellt sie eine gallertartige, vollkommen klare Masse dar, aus der keine Feuchtigkeit ausfliefst. Legt man dieselbe auf Leinewand und zerquetscht sie, so werden die Maschen der *m. hyaloidea* gesprengt und die Flüssigkeit fliefst durch, während auf dem Leinen ein äufserst zartes membranöses Gebilde zurückbleibt. Die durchgepresste Flüssigkeit ist alkalisch, hat einen salzigen Geschmack und enthält so wenig Eiweifs, dass sie beim Erhitzen nur opalisirend wird. Beim Verdunsten hinterlässt sie 0,016 eines farblosen Rückstandes, woraus Alkohol von 0,84 Kochsalz mit einer geringen Spur extractiver Materie auflöst; Wasser nimmt von dem Rückstande nur wenig auf. Der wässerige Auszug wird durch Gerbsäure nicht gefällt, aber von Oxalsäure schwach getrübt. Kohlensaures und phosphorsaures Alkali ist nicht darin vorhanden. Was in Wasser unlöslich zurückbleibt, ist coagulirtes Albumin. In 100 Thln. der Flüssigkeit fand Berzelius: Kochsalz 1,42, in Wasser lösliche Substanz 0,02, Albumin 0,16, Wasser 98,40.

Nach Millon[1]) ist in der Glasfeuchigkeit von Menschen und Hunden eine bedeutende Quantität Harnstoff (30—40 Proc. des festen Rückstandes) enthalten. Unter krankhaften Verhältnissen wird die Glasfeuchtigkeit zuweilen verändert. Lassaigne fand bei einem blinden Pferde in derselben einen gelben Farbstoff und 8 Proc. Albumin. Bei Verkalkung der Linse und Jynchysis fand Frerichs 3,70 Proc. Albumin.

F.

Glasflüsse s. Glas. Seite 580.

Glasgalle s. Glas. Seite 521.

Glaskopf s. Brauneisenstein. Bd. I. S. 930.

Glasmacherseife i e. Braunstein, vergl. Glas. S. 529.

Glasmalerei s. Glas. Seite 577 und 580.

Glaspasten s. Glas. Seite 577.

Glasperlen s Glas. Seite 582.

Glassprengen. Das Absprengen von Theilen runder Glasgefäfse, z. B. Retortenhälsen u. dgl. gelingt nicht leicht mit dem Schneidediamant, der, wie bekannt, zum Zerschneiden ebener Glasplatten fast allein Anwendung findet, sondern wird viel leichter erreicht durch momentanes Erhitzen der Stellen, die getrennt werden sollen. Man bedient sich dazu verschiedener Mittel. Um Retorten- und Kolbenhälse abzusprengen, findet man häufig in den Laboratorien eiserne Ringe von verschiedener Weite. Man wählt einen aus, der gerade auf die abzusprengende Stelle des Halses passt, bringt ihn zum Glühen und schiebt ihn auf; nach etwa ½ Minute nimmt man ihn ab, und berührt die erhitzte Stelle mit einem nassen Holze, worauf das Glas mit Heftigkeit zerspringt. Bisweilen empfiehlt man, einen dicken baumwollenen Faden fest um die abzusprengende Stelle zu binden, ihn mit Terpentinöl zu befeuchten und dasselbe anzuzünden; dieses Verfahren ist aber sehr unsicher, besser

[1]) Compt. rend. 17 Janv. 1848.

gelingt noch das Absprengen, wenn man die abzusprengende Stelle von beiden Seiten durch Umbinden von starkem Papier bezeichnet und in dem gelassenen Zwischenraume einen starken Bindfaden umschlingt, den zwei Hände an seinen Enden fassen und straff gespannt so lange rasch hin und her ziehen, bis er durch die Reibung so stark erhitzt ist, dass er zu rauchen beginnt und abreifst. Rasches Aufgiefsen eines Tropfen Wassers bewirkt dann das Absprengen des Glases sogleich.

Das bequemste und sicherste Mittel von allen aber, besonders für nicht zu dickes Glas, ist die Sprengkohle. Man schneidet mit einer scharfen, dreikantigen Feile einen etwas tiefen Schnitt an einer passenden Stelle ein, und berührt diese mit der an ihrer Spitze glühenden Sprengkohle (s. d.), wodurch sehr bald ein kleiner Sprung entsteht, den man dadurch, dass man die Sprengkohle langsam unter fortwährendem Anblasen in der beabsichtigten Richtung weiter auf dem Glase fortführt, nach jedem Punkte leiten kann. Es ist auf diese Weise nicht nur leicht, einen Kolbenhals an jeder beliebigen Stelle abzusprengen, sondern auch aus Kolben Schaalen auszusprengen oder sich aus kleinen Kolben mit langem Halse gläserne Löffel herzustellen, indem man die eine Hälfte des Bauches in vertikaler Richtung absprengt etc. Es ist zweckmäfsig, sich die Richtung des Sprunges durch einen aufgezeichneten feinen Strich vorzuzeichnen. Nach dem Gebrauch löscht man die Sprengkohle durch Einstecken in feinen trockenen Sand aus.

Am schwierigsten ist es, dicke Glasstücke, wie solche z. B. als Träger der Elektrisirmaschine benutzt werden, richtig abzusprengen. Es gelingt am leichtesten und vollkommen sicher, wenn man mit einer mit dickem Terpentinöl befeuchteten Feile rundherum eine Furche einfeilt, die so weit ist, dass ein schwach mit Terpentinöl befeuchteter Schwefelfaden darin Platz hat. Man zündet diesen an, dreht den horizontal gehaltenen Glasstab fortwährend um, bis der Faden ganz ausgebrannt ist und giefst dann sogleich ein Glas voll eben bereiteter kalter Kochsalzlösung darüber. Der Bruch erfolgt genau nach der eingefeilten Furche und mit ebener Fläche. *V.*

Glasthränen s. Glas S. 522.

Glasur (franz.: *Glaçure; enduit vitreux; vernis; couverte.* Engl. *glaze*). Glasuren heifsen die Ueberzüge aus einer glasartigen Masse, welche die glänzende Oberfläche der Thonwaaren bilden. Die Töpferwaaren sind, wenn ihre Masse bei mäfsigen Hitzgraden gebrannt ist, porös und rauh, oder doch matt, wenn ihre Masse hart gebrannt, insbesondere wenn sie mit einem Glasbildenden Gemengtheil, einem sog. Fluss versetzt ist, so sind sie zwar nicht porös, aber doch rauh. Der Zweck jener glasartigen Ueberzüge ist nun, an die Stelle der rauhen und porösen Oberfläche eine spiegelglatte und dichte zu setzen und dadurch das Durchdringen der Flüssigkeit durch die Masse, das rauhe und matte Ansehen, sowie das leichte Schmutzen und die schwierige Reinigung zu heben. Es versteht sich von selbst, dass die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Glasuren sich jedesmal nach den Eigenschaften und der Beschaffenheit der Masse richten muss, welche damit überzogen werden soll. Manches gemeine Töpfergeschirr z. B., oder Fayence schmelzen bei einer Temperatur, bei welcher die Glasur des ächten Porzellans noch weit davon

entfernt ist, zu erweichen, schon zu einer Schlacke zusammen; aber auch umgekehrt wird die gemeine Töpferglasur auf Porzellan, bei der Temperatur, wo dieses gaar wird, schon längst zerflossen und von der Masse eingesaugt seyn. Da mit andern Worten diese Glasuren durch Aufschmelzen befestigt werden, so muss ihr Schmelzpunkt mit der Temperatur im Einklang stehen, bei welcher sich die Masse gaar brennt. Bei den Geschirren mit erdiger, poröser Masse ist natürlich der Unterschied in der Natur und in dem physikalischen Zustande zwischen der letzteren und der Glasur sehr bedeutend. Sie müssen sich daher unter demselben Einflusse auch mehr oder weniger verschieden verhalten. So werden beide unter dem Einflusse der Wärme in verschiedenem Grade ausgedehnt; es bekommt die Masse eine Tendenz, sich gleichsam unter der Glasur vorbeizuschieben, wodurch diese abgeschuppt wird; oder eine Tendenz, die Glasur auseinander zu ziehen, wodurch diese nach allen Richtungen feine Sprünge (sog. Haarrisse) zieht. Dadurch werden die Geschirre undicht, und der Zweck der Glasur ist verfehlt. Es ist daher ein anderes wichtiges Erforderniss, dass man den Glasuren diejenige Zusammensetzung zu geben sucht, welche ihnen — innerhalb der bei der Fabrikation und im praktischen Leben vorkommenden Temperaturunterschiede — eine mit der Masse gleiche Ausdehnung sichert. Bei dem gemeinen Töpferzeug und der Fayence ist diese Bedingung mit sehr grofsen, bei dem Steinzeug dagegen und dem Porzellan, bei welchem die Masse glasig und geflossen ist, mit nur sehr unbedeutenden Schwierigkeiten verknüpft. So weit es die bereits erwähnten Rücksichten zulassen, wird man der Glasur stets eine so grofse Härte ertheilen, als immer möglich ist, damit sie der natürlichen Abnutzung gehörig widersteht. Also bei Tellern z. B. darf eine gute Glasur durch Messer und Gabel nicht geritzt werden.

Nicht blos die Brauchbarkeit und Güte, sondern auch das Ansehen und die Schönheit der Waaren werden durch die Glasur bedingt. Dies hängt zum Theil von dem Grade ihrer Schmelzbarkeit ab. Ist nämlich die Glasur zu leichtflüssig, so schmilzt sie viel früher, als die Gaare der Masse eintritt; alsdann läuft sie theils ab, theils wird sie von der Masse aufgesaugt. Ist sie dagegen zu strengflüssig, so verschwendet man entweder unnöthig Feuer oder die Masse selbst erweicht, oder endlich die Glasur erscheint unvollkommen geflossen. Es kann daher allein durch den richtigen Schmelzpunkt der Glasur dahin gebracht werden, dass sie als eine vollkommen geschmolzene, eben spiegelnde, glatt geflossene Schicht von gleichmäfsiger Dicke aus dem Feuer kommt, welche, ohne in die Masse eingedrungen zu seyn, doch fest auf deren Oberfläche haftet. Neben dem Grade der Schmelzbarkeit kommt aber auch die Farbe der Glasur in Betracht, wobei die Farbe der Geschirrmasse zunächst maafsgebend ist. Entweder sollen die Geschirre die unveränderte Farbe der Masse zeigen; alsdann muss die Glasur farblos und undurchsichtig seyn, — so bei dem Porzellan, den meisten Sorten Steinzeug, sowie den feineren Sorten Fayence, — oder man will die Farbe der Masse modificiren; alsdann bekommt die Glasur eine entsprechende Farbe, — so wird der gelbliche Ton mancher Fayencearten durch einen bläulichen Ton der Glasur maskirt, — oder man will die Farbe der Masse gänzlich verdecken; alsdann muss die Glasur undurchsichtig seyn; — in einigen Fällen tritt sie dann in die Kategorie des Emails. So pflegt man der ockerfarbigen Masse der ganz geringen

Fayencesorten, durch Glasiren mit weiſsem Email, das Ansehen der feinen weiſsen Sorten zu geben. In anderen Fällen ist die Glasur kein wahrer Email, sondern nur ein bis zur Undurchsichtigkeit gefärbtes Glas; so unter anderem bei dem braunen Fayence, und den braunen Ofenkacheln; — oder endlich man nimmt auf die Farbe keine besondere Rücksicht, und sucht nur eine im Uebrigen gute Beschaffenheit mit möglichster Wohlfeilheit zu verbinden, wie es bei dem gemeinen Töpferzeuge in der Regel der Fall ist.

Sollen die fertigen Geschirre noch mit Farben verziert, d. h. bemalt, oder gedruckt werden, so ist es nicht selten nöthig, bei der Zusammensetzung der Glasur diesen Umstand in der Weise zu berücksichtigen, dass ihre Bestandtheile mit denen der Farbe chemisch verträglich sind.

Wie man sieht, sind die Umstände, welche die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Glasur bedingen, und folglich auch die Glasuren selbst sehr mannichfaltig. Sie lassen sich aber unter folgende drei Kategorien bringen.

1) Erdglasuren (*couvertes*), sind durchsichtige Gläser aus Erden (Thonerde) und Alkalien, ohne schwere Metalloxyde geschmolzen. Sie sind strengflüssig und schmelzen bei derselben Temperatur, bei welcher die Masse die Gaare erlangt (Glasur des ächten Porzellans und einiger Sorten Steinzeug).

2) Bleiglasuren (*vernis*), im Wesentlichen durchsichtige, bleihaltige, leichtflüssige Gläser, theils mit, theils ohne Erden und Alkali. Sie schmelzen in der Regel bei einer Temperatur, welche gewöhnlich niedriger ist, als diejenige, bei der sich die Masse gaar brennt. (Ordinäres Töpferzeug und feine Fayence).

3) Emailglasuren (*émailes*), undurchsichtige, theils zinnoxydhaltige, weiſse, theils dunkelgefärbte Bleigläser. Schmelzpunkt wie vorher. (Die geringen Fayencesorten).

Bei weitem in der Mehrzahl der Fälle enthält die Glasurmasse, so wie sie auf die Geschirre aufgetragen wird, bereits sämmtliche Bestandtheile, welche ihr als einem Glasflusse zukommen. Diese Bestandtheile werden alsdann alle oder nur zum Theil vor dem Auftragen zu einem solchen Glasflusse zusammen geschmolzen. Zuweilen enthält die Glasur nur die Basen, welche dann aus der Geschirrmasse selbst die zu einem Glasflusse nöthige Kieselerde aufnehmen. — Je dicker die Glasur aufgetragen wird, um so mehr wird sie als selbstständige Masse auftreten, und ihre Eigenthümlichkeiten geltend machen; um so schwerer werden daher die bereits erwähnten Fehler und Uebelstände zu vermeiden seyn, und um so schwerer wird es fallen, dieselbe als eine gleichmäſsige Schicht von gelungenem Flusse zu erhalten. Es gehört darum zum wesentlichen Begriff der Glasuren, dass sie stets im Verhältniss der Wandstärke der Thonwaaren sehr dünne Ueberzüge bilden; sie wechseln jedoch von der Dicke eines starken Kartenblattes bis zur Dünne eines bloſsen Anfluges.

Am frühesten kommen glasirte Geschirre in Asien vor, so das ächte, glasirte Porzellan bei den Chinesen. In Europa sind sie erst in dem klassischen Alterthum aufgetaucht.

Bei der Beurtheilung der Töpferwaaren sind zwei Hauptgesichtspunkte zu unterscheiden: die Vervollkommnung der chemischen und

physikalischen Beschaffenheit der Masse, also die Zweckmäfsigkeit oder Brauchbarkeit, und die ästhetische Seite, so weit sich diese in Form und Farbenverzierungen kund giebt. Es ist ein hervorstechender Zug in der Geschichte der Töpferei, dass sich diese älteste aller Industrien nach jenen beiden Richtungen hin in sehr ungleichem Schritte entwickelt hat. Während der hochausgebildete Kunstsinn des Alterthums, seiner geringen mechanischen Hülfsmittel ungeachtet, die Form der Töpferwaaren zu einer unübertroffenen Vollendung und Reinheit des Geschmackes ausgebildet hat, die unserer modernen Industrie noch immer als Muster und Vorbild dient; so steht doch das Alterthum in dem rein Technischen der modernen Zeit bei weitem nach. Wie die zahlreichen Ueberreste beweisen, so verstanden zwar die griechischen Töpfer, so wie die Erben ihrer Kunst in Italien, die Masse der Gefäfse auch auf einen hohen Grad der mechanischen Reinheit und Homogenität zu bringen; aber sie waren Kinder in der Pyrotechnik, und höchst unerfahren in chemischen Dingen. Die antiken Gefäfse sind deswegen stets, im Vergleich mit den modernen Töpferwaaren, so ungemein schwach gebrannt, dass sie den gegenwärtigen Anforderungen des Hausgebrauches, wegen ihrer Weichheit und Durchdringlichkeit, in keiner Weise entsprechen. Technisch genommen gehören alle antiken Gefäfse ohne Ausnahme zur Klasse der ordinären Töpferwaaren, d. h. sie sind auf dem Bruch erdig, porös, locker und stets gefärbt. Die Verbesserung dieser Fehler durch eine passende Glasur war den Alten zwar nicht unbekannt, aber solche Ueberzüge kommen verhältnissmäfsig selten, und niemals als eigentliche Glasuren, sondern nur als dünner Anflug oder Lüstre vor. Ein solcher Lüstre findet sich unter anderen bei denjenigen antiken Thonwaaren römischen Ursprungs, welche bei den Antiquaren unter dem Namen »terra sigillata« bekannt, und durch ihre eigene hochrothe Siegellackfarbe und Feinheit der Masse ausgezeichnet sind. Es hat grofse Schwierigkeiten, diesen dünnen Ueberzug zum Behuf der Untersuchung sauber abzulösen. Das nachstehende Resultat ist wirklich nur auf einem Umwege erhalten worden, indem man die bekannte Zusammensetzung der Geschirrmasse von der Zusammensetzung der unreinen Glasur abzog. Auf diese Art fand Buisson:

	Geschirrmasse.	Unrein. Lüstre.	Rein. Lüstre.
Kieselerde	56,0	59,0	64,0
Thonerde	25,0	1,0	—
Eisenoxyd	7,0	4,0	11,0
Kalk	9,0	10,0	—
Bittererde	2,0	2,3	—
Natron	—	—	20,0

Diejenigen Gefäfse, welche sich in dem ehemaligen Grofsgriechenland vorfinden, und gewöhnlich etrurische genannt werden, sind ebenfalls mit einem Lüstre glasirt, welcher theils eine röthliche, häufig aber auch eine schwarze Farbe besitzt. Wenn man auf dem Bruchstücke eines derartigen schwarz glasirten Gefäfses ein Stückchen trocknes Aetzkali schmilzt, so wird die Glasur auf diesem Flecke aufgelöst, aber ein grofser Theil, besonders in der nächsten Umgegend, splittert sich ab, und kann auf diese Weise unter Wasser gesammelt und rein erhalten werden. Diese Schuppen sind äufserst dünn, ziemlich dicht und erscheinen unter dem Mikroskope mehr durchscheinend, als

durchsichtig. Sie werden von dem Magnete angezogen, sind vor dem Löthrohre so gut wie unschmelzbar, werden aber in einer Boraxperle, obwohl mit Schwierigkeit, aufgelöst. Die Strengflüssigkeit ist übrigens an verschiedenen Stellen sehr verschieden und beruht augenscheinlich nur in dem Verluste von Alkali, welchen die Oberfläche der Gefäfse im Laufe der Jahrhunderte durch Wetter und Feuchtigkeit erlitten haben. Werden jene Lüstreschuppen einem starken Glühfeuer ausgesetzt, so geht ihre dunkle Farbe vollkommen in Roth über. Dies geschieht nicht, wenn der Luftzutritt abgeschlossen, wenn die Probe z. B. in Kohle eingebettet ist, woraus mit Bestimmtheit hervorgeht, dass solche Gefäfse nur in einem Reductionsfeuer gebrannt seyn müssen. Salvétat hat zwei Proben von solchem schwarzen Lüstre untersucht; er fand:

Kieselerde .	46,3	50,0
Thonerde .	11,9	nicht bestimmt
Eisenoxyd .	16,7	17,0
Kalk . .	5,7	nicht bestimmt
Bittererde .	2,3	nicht bestimmt
Alkali . .	17,1	—
Kupfer . .	—	Spur.

Die Bestandtheile, von welchem die Farbe im Wesentlichen abhängt, sind neben dem Eisen gewöhnlich noch Mangan, woraus sich das Verhalten im Feuer hinreichend erklärt.

Bleihaltige Glasuren kommen im Orient erst mit dem 9. Jahrhundert, und zwar bei der emaillirten Fayence der Araber vor, von welchen wir diese Kunst von Spanien aus über Italien erhalten haben. In Europa datirt die bleihaltige Glasur aus dem 12. Jahrhundert; sie wurde nach den Annales dominicarum von Colmer, von einem elsässischem »figulus Stezlstatt« a. a. O. »Stelestadius« genannt, († 1283) erfunden.

Die bleihaltigen Glasuren sind zuerst bei der gemeinen Töpferwaare, wie sie noch jetzt fabricirt wird, in Anwendung gekommen. Eine dritte Epoche in der Kunst, zu glasiren, datirt von dem Aufkommen der emaillirten (arabischen) Fayence in Europa, welche schon am Ende des 14. und Anfange des 15. Jahrhunderts Gegenstand einer blühenden Industrie in Italien war. Ein vierter Wendepunkt trat mit der Erfindung des ächten Porzellans durch Boetticher und Schirnhaus 1709 ein. Bei weitem den gröfsten Einfluss, und bei weitem die vielfältigsten Verbesserungen hatte der Umschwung der englischen Töpferei in seinem Gefolge, welchen diese Industrie dem berühmten Josiah Wedgwood (1730—1795) verdankt. Man kann diesen Zeitpunkt der Vervollkommnung der feinen Fayence und der Einführung des feinen Steinzeugs als die fünfte und letzte Periode betrachten.

Zusammensetung der Glasuren.

1) Aechtes Porzellan. Die Masse des Porzellans besteht bekanntlich aus Kaolin, Feldspath, öfters auch Kalk und gemahlenen Porzellanscherben. Diese Mischung ist von der Art, dass sie sich und zwar bei einer sehr hohen Temperatur mit glasigem Bruch gaar brennt, indem die feldspathigen Theile mit dem Kalk in anfangenden Fluss kommen. Die Güte des Porzellans und seine Vorzüge bestehen nun vorzugsweise darin, dass die Glasur eine analoge und mit dem geflossenen Theile im

Innern gleichartige Zusammensetzung hat, und deswegen auf's Innigste mit der Masse verbunden ist, und gleichzeitig mit der Gaare der Masse zum Fluss kömmt. In der That ist bei dem Porzellan die Glasur am wenigsten verschiedenartig von der Masse; es ist kein plötzlicher Uebergang vorhanden von einer glasigen zu einer erdigen Schicht. Die Glasur haftet daher überall an gleichartigen Theilen, sie ist bei ihrem hohen Schmelzpunkt so zusammengesetzt, dass sie ein Glas von ziemlich bedeutender Härte bildet.

In Meifsen besteht die Glasur aus

calcinirtem Quarz . .	37
calc. Kaolin v. Sedlitz	37
Kalk von Pirna . . .	17,5
Porzellanscherben . .	8,5
	100

In Wien besteht die Glasur aus gleichen Theilen Quarz und gemahlenen Porzellanscherben mit einem Zusatz von $^2/_5$ bis $^3/_4$ vom Gewichte des Quarzes an Dolomit von Mariazell in Steiermark.

Das Berliner Porzellan empfängt eine Glasur aus:

Kaolin von Morl .	31
Quarzsand	43
Gyps	14
Porzellanscherben .	12
	100

In der Porzellanfabrik zu Fürstenberg im Braunschweigischen setzt man die Glasur aus

Quarz . . .	43
Kaolinthon .	43
Flussspath . .	14
	100

zusammen. Die Anwendung des Flussspathes ist eine Ausnahme, welche sonst nicht wieder vorkommt.

In der Porzellanfabrik von Petersburg wird die Glasur zusammengemischt aus:

Kaolin . . .	1
Quarz . . .	2
Feldspath . .	12
Porzellanscherben	1
Kreide	2
	18

In Sèvers bei Paris ist die Glasur eine reine Feldspathglasur und besteht aus gemahlenem Pegmatit, einem aus Quarz und Feldspath zusammengesetzten Gestein. Dieses Gestein ist, in Handstücken betrachtet, ziemlich ungleich gemengt, so dass das Eine bald überwiegend aus Quarzkrystallen, das Andere überwiegend aus Feldspathkrystallen besteht. Wenn man es dagegen in Masse ins Auge fasst, wie es z. B. in Sèvers geschieht, wo Tausende von Kilogrammen jährlich gemahlen und geschlemmt werden, so sind die Mischungsverhältnisse sehr gleich. In der That geben die Proben des geschlemmten Gesteins, wie sie

jährlich gemacht werden, mit ganz geringen Abweichungen dieselbe chemische Zusammensetzung, also eine Zusammensetzung, welche nichts anderes ist, als diejenige des ursprünglichen Gesteins, welches sich durch Krystallisation in Quarz und Feldspath geschieden hat. Das Mittel aus den Analysen von Berthier, Laurent, Malaguti, Marignac, Salvétat aus den Jahren 1826, 1839, 1841 und 1842:

Kieselerde	73,86
Thonerde	16,96
Kali	7,40
Kalk, Bittererde, Wasser und Verlust	1,78
	100

welches der Zusammensetzung 2 (KO . SiO_3) + Al_2O_3 . 3 SiO_3 oder 2 (2 KO . 3 SiO_2) + 2 Al_2O_3 . 9 SiO_2 entspricht.

2) Fritteporzellan. Diese Masse, welche zwischen Thon- und Glaswaaren den Uebergang bildet, ist in Deutschland nicht mehr gebräuchlich, sie wird dagegen noch in Frankreich, am meisten aber in England fabricirt. Beide bestehen aus einer thonigen Grundmasse, versetzt mit einer Glasfritte als Fluss. Sie unterscheiden sich aber wesentlich darin, dass in Frankreich die Fritte ausschliefslich aus Alkali und Quarzsand zusammengesetzt wird, während in England ein bedeutender Zusatz von Knochenasche oder phosphorsaurem Kalk hinzukommt, ein Fall, der sich bei keiner anderen Geschirrmasse wiederholt. Die viel gröfsere Leichtflüssigkeit lässt eine harte Glasur, wie die des ächten Porzellans in keiner Weise zu; sie ist im Gegentheil stets weich und bleihaltig, wie folgende Beispiele zeigen:

	1.	2.
Kaolin	20	—
Quarzsand	17	16
Borax	19	4
Mennige	23	28
Salpeter	—	1
Flintglas	11,5	—
krystallisirte Soda	6,5	—
Zinnoxyd	2,5	—
Kobaltoxyd	1	Kleinigkeit.
	100,5	

Nr. 1 ist die Glasur eines Fritteporzellans aus der Fabrik von Thompson in Glasgow, Nr. 2 aus der Fabrik von St. Amand (Depart. du Nord) in Frankreich. Die Glasuren dieser Gattung sind übrigens sehr grofsen Abweichungen unterworfen, theils in den Mengeverhältnissen, theils in der Art der Bestandtheile. So findet man oft den Kaolin durch Feldspath, die Soda durch Potasche, die Mennige durch Bleiweifs ersetzt, auch findet man oft Kreide unter den Bestandtheilen u. s. f. —

3) Das feine Steinzeug. Die Beschaffenheit seiner Masse reiht diese Thonwaaren zunächst an das ächte Porzellan; sie besteht, wie dieses, aus einer Grundlage von Thon (in der Regel aus einem Gemenge von plastischem Thon und Kaolin) und einem feldspathigen Gemengtheil als Fluss, aber mit dem Unterschiede, dass der Fluss stets einen viel gröfseren Gewichtstheil der Masse, ungefähr die Hälfte, aus-

macht, als bei dem Porzellan. Mehrere Arten neigen übrigens zu dem anderen Extrem und lehnen sich an die feineren Sorten des Fayence an. Bekanntlich wird diese Art der Thonwaaren in der höchsten Vollkommenheit in England fabricirt, wo sie »stone ware« heifst. In der Mehrzahl der Fälle erhält die Waare gar keine Glasur; in anderen Fällen wird diese auf einem indirecten, weiter unten zu beschreibendem Wege angebracht; zuweilen endlich geschieht dies auf dieselbe Weise, wie bei dem Porzellan und Fayence. Ueber die Zusammensetzung geben folgende Beispiele Aufschluss:

Krystallglas .	51	Feldspath .	35	Mennige .	84
Quarzsand .	7	Quarzsand .	25	Kieselerde .	
Feldspath . .	17	Mennige .	20	Braunstein .	2
Schwerspath .	25	Potasche .	5		100
	100	Borax . .	15		
			100		

Auch hier sind bleihaltige Glasuren nothwendig und blofse Erdalkaliglasuren aus demselben Grunde unmöglich, wie bei dem Fritteporzellan.

4) Das gemeine Steinzeug. Die Masse desselben, welche einen grofsen Theil der zum Hausgebrauche dienenden Geschirre liefert, ist im gaaren Zustande auf dem Bruch ebenfalls dicht, zusammen gesintert, nicht porös, so dass Flüssigkeiten niemals in das Gefüge derselben eindringen können. Sie ist eine blofse Thonmasse, und zwar plastischer Thon oder eine reinere Sorte Töpferthon, mit so viel Cement (Sand, oder gemahlenen Scherben derselben Gattung) versetzt, als nothwendig, um die sehr beträchtliche Schwindung jener Thonsorten auf einen erträglichen Grad zu ermäfsigen. Die Masse verdankt folglich ihre Undurchdringlichkeit nicht einem zugesetzten Flusse, sondern erhält diese Eigenschaft nur in Folge einer so intensiven und so lange fortgesetzten Einwirkung des Feuers, dass jene Sinterung des Thones erfolgt. Solche Geschirre vertragen den Temperaturwechsel sehr schlecht, und sind deshalb zum Kochen untauglich, aber vortrefflich, wo es auf eine besondere Reinhaltung und eine gewisse chemische Beständigkeit der Masse, oder auf eine beträchtliche Stärke ankommt. Daher ihre Anwendung zu Mineralwasserkrügen, zu Gefäfsen zum Einmachen der Früchte in Essig oder Salz, zu Milchtöpfen und zu Gefäfsen für den chemischen und Fabrik-Gebrauch etc. Bei der natürlichen Dichte dieser Waaren ist eine Glasur nicht gerade nothwendig, sie dient mehr zur Hebung des Ansehens, als der Brauchbarkeit, und bleibt nicht selten gänzlich weg. Wo sie angewandt wird, ist sie bei weitem am häufigsten ein blofser Anflug oder Lüstre, welcher nach einer unten zu beschreibenden Methode durch Kochsalz hervorgebracht wird. Weniger häufig ist eine eigentliche Glasur. Die Wohlfeilheit dieser Waaren schliefst übrigens alle kostspieligen Materialien und Methoden von vornherein aus, und da die Masse ohnehin niemals weifs ist, da es mithin auf Farblosigkeit nicht ankommt, so wählt man, wo es sich um eine eigentliche Glasur handelt, stets solche natürliche und künstliche mineralische Massen, wie sie sich gerade in der Nähe darbieten, wenn sie nur geeignet sind, bei dem entsprechenden Temperaturgrade einen glasigen Fluss zu bilden. Dahin gehören manche vulkanische Gesteine, Laven, eisenschüssiger Mergel etc. Am gewöhnlichsten aber braucht man die Schlacken der Eisenhütten. Eine solche Schlacke, welche in

den Steinzeugtöpfereien von Tresgny en Puissaye (Depart. de l'Yonne) als Glasur gebraucht wird, fand Berthier aus:

Kieselerde . .	56
Thonerde . .	7
Kalk	21
Bittererde . .	1
Eisenoxyd . .	12
Manganoxyd .	3
	100

zusammengesetzt. Die Glasur der berühmten Bunzlauer Geschirre (Schlesien), der Merseburger, der Oltinger etc. ist ebenfalls ein Gemisch von gepulverter Frischschlacke mit gepulverter Hohofenschlacke.

Die Massen, worauf sich die bisjetzt erwähnten Glasuren beziehen, haben einen Hauptcharakter gemeinschaftlich, nämlich die Dichtigkeit oder Abwesenheit der Porosität. Die Masse aller übrigen Thonwaaren, deren Glasuren in Folgendem beschrieben werden soll, sind porös und von mehr oder weniger lockerem Gefüge. Masse und Glasur sind also hier durchaus ungleichartig, woraus für die Herstellung einer guten Glasur viel bedeutendere Schwierigkeiten erwachsen; denn der Fabrikant findet sich hier zwischen den mannichfachsten Anforderungen, ja zum Theil sich einander widersprechenden Bedingungen eingeengt, welche ihre Lösung nur durch lange Erfahrung gefunden haben.

5) Die feine Fayence. Die Masse der zu dieser Abtheilung gehörigen Thonwaaren besteht im Wesentlichen aus plastischem Thon. Je nachdem dieser mit gemahlenem Quarz oder Feuerstein, mit Kaolin oder Pegmatit, also feldspathigen Gemengtheilen, oder mehreren derselben zu gleicher Zeit versetzt wird, entstehen die verschiedenen Unterarten, welche mit den Namen »Fayence, Steingut, Halbporzellan, Wedgewood, earthen ware, iron stone, cream colour, Fayence fine etc.« bei den verschiedenen Nationen unterschieden werden. Die Gemengtheile aller dieser Unterarten sind von der Art, dass sich die Massen vollkommen, oder doch beinahe weifs brennen. Die Farbe der Masse braucht deshalb niemals maskirt zu werden; sie erhalten stets eine durchsichtige farblose Glasur, so dass die Farbe der Geschirre jedesmal die durch die Glasur hindurch gesehene Farbe der Masse ist. Dagegen verhalten sich diese Unterarten sehr verschieden im Feuer; einige sind schmelzbar und verlangen einen niederen, manche sind strengflüssig, oder gar nicht schmelzbar und vertragen einen höheren Hitzgrad beim Brande; so dass die Glasur nach dem jedesmaligen Verhalten eingerichtet werden muss. Zuweilen ergiebt sich, dass eine sonst passende Glasur beim Schmelzen zu wenig Adhäsion an die Masse besitzt, und ist aus diesem Grunde unbrauchbar. Endlich kann eine Glasur sich vollkommen gutartig zur Masse selbst verhalten, aber für die Annahme der Farben, womit diese Geschirre in grofser Ausdehnung gedruckt werden, ungeeignet seyn. Daher die zahllosen Abänderungen in der Zusammensetzung der Glasur, nach der jedesmaligen Natur und Bestimmung dieser Thonwaaren. Die Bestandtheile der Glasuren werden in der Regel vorher für sich zu einem Glase geschmolzen, welches dann zu einem zarten Pulver gemahlen und in diesem Zustande als eine dünne Schlempe aufgetragen wird. Diese Gläser als Massen betrachtet, sind nicht farblos; die feineren sind blassgrün, die mittleren Sorten mehr grasgrün,

und die geringeren Sorten sogar dunkelolivengrün. Bei der Dünne der Schichten, wie sie die Glasuren auf den Geschirren bilden, verschwinden übrigens diese Farbentöne vollkommen.

Das Material für die Fayenceglasur ist Feldspath, der viel aus Amerika eingeführt wird, oft ersetzt durch den sog. cornish stone, ferner: Feuerstein, Sand, Schwerspath, Soda, Tinkal, Natronsalpeter, Borsäure, Krystallglas, Mennige, Bleiglätte, Bleiweiſs (Zinnoxyd), Smalte. Der cornish stone ist ein verwitterter Pegmatit, eine aus Feldspath und Quarz gemengte Felsart, welcher sich in Cornwallis findet, und in den englischen Töpfereien eine groſse Rolle spielt. In diesem Lande besteht die Glasur jedesmal aus einer Fritte, d. h. einem aus dem gröſseren Theil der Ingredienzien geschmolzenen Glase und dem Reste derselben, welche unter Wasser zusammengemahlen werden. Folgende Vorschriften als Beispiele werden dies anschaulicher machen:

Fritten.

	1.	2.	3.
Cornish stone	61	15	29
Feuerstein od. Quarz	—	33	16
Schwerspath	23	—	—
Soda	12	—	12
Salpeter	2	—	—
Borax	2	—	16
Mennige	—	—	23
Bleiweiſs	—	48	—
Krystallglas	—	4	—
Zinnoxyd	—	—	4
	100	100	100

Glasuren.

	1.	2.	3.
Cornish stone	—	16	31
Feuerstein	10	9	—
Bleiweiſs	35	40	13
Mennige	44	—	—
Krystallglas	—	9	—
Fritte	11	26	56
Smalte	—	$^1/_{1000}$	—
	100	100	100

Die Glasur Nr. 1 (nach St. Amans) ist für Waaren, die zur Malerei bestimmt sind; Nr. 2 (nach Aikin) und Nr. 3 für Druckwaaren. Wie man sieht, ist die Masse dieser Glasuren ein sehr zusammengesetztes Glas, aus Kieselerde, Borsäure, Thonerde, Bleioxyd und Natron, als wesentlichen Bestandtheilen zusammengesetzt. Man hat dabei im Allgemeinen den Zweck, vermittelst des Bleizusatzes die erforderliche Leichtflüssigkeit hervorzubringen, während man zu gleicher Zeit vermittelst des Feldspathes oder der Thonerde derjenigen Weichheit und Leichtritzbarkeit zu begegnen sucht, welche den bloſsen Blei-Alkaligläsern sonst eigen ist. Noch muss hervorgehoben werden, dass die Fritten in der Regel ohne Blei geschmolzen werden, welches vielmehr erst

bei dem Mahlen, als Mennige oder Bleiweifs zugesetzt wird. Die Fritte und Glasur zu einer weifsen earthen ware sind neuerdings von Couper analysirt worden. Er fand:

	Die Fritte.	Das fertige Glasurmehl.
Kieselerde	55,98	43,66
Kalk	2,52	0,52
Thonerde / Eisenoxydul	10,38	9,56
Borax	31,12	20,08
kohlens. Kalk	—	10,88
kohlens. Blei	—	15,19
	100	99,89

Specif. Gewicht = 2,345.

Bei den nicht weifsen, farbigen Waaren besteht die Glasur immer wieder aus denselben Ingredienzien, und nur mit denjenigen Zusätzen versehen, welche etwa die Farbe erheischt:

Die Glasur der sog. Buckingham ware besitzt einen schönen bräunlichen Metallglanz; die Glasur der gewöhnlichen schwarzen Waare ist glänzend schwarz. Beide bestehen aus Cornish stone, Feuerstein, Braunstein und Thonschlamm, aber in verschiedenen Verhältnissen.

Die Glasur der feineren schwarzen Waaren, der sog. Aegyptian ware ist eine schöne, reich gefärbte Glasur aus Feuerstein, Cornish stone, Mennige und Braunstein.

Die gelbe Fayence, sog. Cane ware, ist eine strohgelbe Masse mit farbloser Glasur aus Feuerstein, Cornish stone und Mennige.

Wir lassen noch einige Vorschriften folgen, welche die Mischung für die Glasur im Ganzen angeben:

	1.	2.	3.	4.
Cornish stone	40	42	23	28
Feuerstein	—	—	12	16
Mennige	23	26	—	—
Bleiweifs	—	—	48	30
Krystallglas	—	—	17	—
Borax	23	21	—	—
Soda, krystallisirte	14	11	—	16
Kohlensaurer Kalk	—	—	—	4
Borsäure	—	—	—	6
Smalte	1/1000	1/1000	—	—
	100	100	100	100

Nr. 1 ist für weifse Waare nach Aikin; Nr. 2 ist eine härtere Glasur zu einer feuersteinhaltigen Masse nach Bastenaire; Nr. 3 Glasur zu cream colour; Nr. 4 für Waare zu blauem Druck, beide nach Shaw.

Alle jene Vorschriften sind englische. Die Güte dieser Glasuren, soweit sie von der gröfseren oder geringeren Reinheit und Farblosigkeit abhängen, sind durch die Auswahl reinerer oder unreinerer Ingredienzien bedingt, je nachdem es der Preis erlaubt. So wendet man bald toscanische Borsäure, bald raffinirten Borax, bald gemeinen Tinkal, statt Mennige die unreinere Silberglätte oder das reinere Bleiweifs an.

Folgendes ist das Beispiel einer Vorschrift zu einer französischen feinen Fayence, der sog. terre de pipe française (nach **Bastenaire**):

Quarzsand . .	36
Mennige . .	45
Soda	17
Salpeter . . .	2
Smalte . . .	1/1000
	100

Es ist eine völlige Unmöglichkeit, selbst bei den reinsten Thonsorten eine absolut weifse Masse zu erzielen. Die Farbe ist stets mehr milchweifs, zuweilen ganz milchweifs, also mit einem leichten Stich ins Gelbe behaftet. Der allgemein übliche Zusatz von Smalte hat nun die Bedeutung, diesen gelben Ton — ähnlich wie bei dem Bläuen der Wäsche — durch einen entsprechenden bläulichen Ton der Glasur zu einem unmerklichen Grün gleichsam zu neutralisiren. Es ist ein gewöhnlicher Fehler geringerer Waaren dieser Gattung, besonders der deutschen, dass diese blaue Färbung der Glasur übertrieben wird, wie man an den einspringenden Ecken und überhaupt an allen Stellen sehen kann, wo sie etwas zusammenläuft, oder dickere Schichten bildet.

6) **Die gemeine emaillirte Fayence.** Die Masse dieser Geschirrgattung ist, um sie allgemein zu bezeichnen, ein Gemenge von Töpferthon oder plastischem Thon, einem Mergel (Thon mit kohlensaurem Kalk) und Quarz oder Quarzsand. Der Unterscheidungscharakter dieser Massen ist ihr Gehalt an 15—25 Proc. Kalk, welcher bei der verhältnissmäfsig niederen Brenntemperatur seine Kohlensäure nur unvollständig verliert, so dass etwa 6—10 Proc. derselben zurückbleiben. Daher unterscheidet sich die gemeine gaar gebrannte Fayence empirisch durch ihre Eigenschaft, mit Säuren lebhaft aufzubrausen. Solche Waaren vertragen den Temperaturwechsel schlecht; sie haben ein lockeres erdiges Gefüge und eine stark gelbe Farbe, welche durch eine undurchsichtige Glasur, also einen Email (siehe Art. **Glas**) verdeckt werden müssen. Die gelbe Farbe rührt von 2—4 Proc. Eisenoxyd her. Dieses Letztere mit dem bedeutenden Kalkgehalte ist die Ursache, warum alle derartigen Massen in stärkeren Feuersgraden zu einer Schlacke zusammenschmelzen, und folglich bei einer mäfsigen Temperatur gebrannt werden müssen. Mithin muss auch der Email ein sehr leichtflüssiger seyn, damit er schon bei einer Temperatur in Fluss kommt, welche hinreichend unter dem Schmelzpunkte der Masse liegt.

Die gewöhnlich und häufiger vorkommende weifse Waare ist mit einem aus Alkali, Blei und Kieselerde zusammengesetzten Email glasirt, welcher, wie der Email der Uhrzifferblätter, mit Zinnoxyd weifs und undurchsichtig gemacht ist. Der emailbildende Metallkalk wird allgemein durch Calcination einer Legirung von Zinn und Blei und zwar ganz nach den in dem Art. **Glas** unter **Email** erwähnten Grundsätzen bereitet. Je nachdem man den Bleigehalt vermehrt oder vermindert, wird der Email weicher und leichtflüssiger, oder härter und strengflüssiger, wie die beiden nachstehenden Beispiele (nach **Bastenaire**) zeigen:

Metallkalk.

	1.	2.
Zinnoxyd	23	18
Bleioxyd	77	82
	100	100

Email.

	1.	2.
Metallkalk	(Nr. 1) 45	(Nr. 2) 45
gewaschener Quarzsand	45	45
Mennige	2	—
Kochsalz	5	7
Soda von Alicante	3	3
	100	100

Jene Ingredienzien werden vor der Anwendung in dem Brennofen selbst, in einer besonderen, dazu vorhandenen Vertiefung zusammengeschmolzen. Sie bilden so den rohen Email, welcher zuweilen missfarbig, sogar schwärzlich aussieht, sich aber doch auf den Geschirren weifs brennt. Er muss zu diesem Zweck, wie alle eigentlichen Glasuren vorher fein gemahlen werden. Man pflegt diesen Email häufig durch Zusatz von einigen Procenten Antimonoxyd gelb, von Kupferoxyd grün, von Kobaltoxyd blau, von Braunstein violett etc. zu färben.

Eine andere im Handel vorkommende Sorte Fayence hat eine leberbraune, undurchsichtige Glasur von sehr angenehmen Farbenton. Von der Art sind z. B. die bekannten Geschirre, worin die Strafsburger Gänseleberpasteten versendet werden. Dieser braune Email wird in mittleren Zahlen aus:

	1.	2.
Mennige	52	53
Braunstein	7	5
Mehl von rothen Ziegeln	41	42
	100	100

zusammengesetzt.

Nr. 1 ist leichtflüssiger, Nr. 2 strengflüssiger. Diese Ingredienzien werden ohne vorhergegangene Schmelzung einfach mit Wasser gemahlen und aufgetragen, so dass die Emailbildung erst mit dem Einbrennen erfolgt.

7) Das gemeine Töpferzeug. Inso fern diese Gattung die Bestimmung hat, zu Zwecken der Haushaltung und der Kochkunst, insbesondere den unbemittelten, armen Klassen zu dienen, so ist hier die Wohlfeilheit die vornehmste Rücksicht. Dieser Umstand hat zur Folge, dass je nach der Oertlichkeit sehr verschiedene Thonsorten, und zwar vorzugsweise diejenigen gebraucht werden, die nicht mit einer kostspieligen Förderung verknüpft sind; daher die überwiegende Benutzung von Töpferthon und Thonmergel, wo nicht Thone besserer Gattung, wie an manchen Orten, wohlfeil zur Hand sind. Die Thone werden, wenn dies nicht von Natur der Fall ist, mit hinreichend Sand versetzt, um die Schwindung zu vermindern. Durch die Wahl des rohen Materials ist die Masse dieser Geschirre fast immer kalk- und eben so häufig eisenoxydhaltig. Sie ist daher niemals weifs, in wenigen

Fällen blassgelb, in der grofsen Mehrzahl der Fälle dagegen rostfarbig oder braunroth, also stets missfarbig. Insofern es hier auf das Ansehen und die Farbe nicht ankommt, berücksichtigt man auch die Wohlfeilheit mehr, als die Farbe der Glasur. Die Glasur der gemeinen Töpferwaaren ist nie ein Email, sondern stets durchsichtig und zwar theils zufällig, theils absichtlich gefärbt, je nachdem die Farbe der Grundmasse maskirt werden soll oder nicht. Weil diese Geschirre eben so sehr wegen der Schmelzbarkeit ihrer Masse, als wegen der Verminderung der Productionskosten bei schwachem Feuer gebrannt werden, so muss die Glasur durchaus von entsprechender Leichtflüssigkeit seyn.

Schon seit Jahrhunderten ist bei den Töpfern für diese Zwecke eine Glasur üblich, welche im Wesentlichen ein Thonerde-Bleiglas ist. Sie wird wenigstens bei uns in Deutschland nach herkömmlicher Weise aus Bleiglanz (von den Töpfern »Glasurerz« genannt) und Lehm zusammengesetzt. Diese Materialien werden entweder von den Töpfern selbst auf den sog. Glasurmühlen, (einer Art Handmühlen mit Steinen von ähnlicher Construction, wie die Getreidemühlen) ohne vorhergegangene Frittung oder Schmelzung fein gemahlen und gemengt, oder schon vollkommen zubereitet aus dem Handel bezogen. Das Verhältniss von Glasurerz und Lehm wird je nach den Umständen und Bedürfniss abgeändert, so dass sich schwer etwas Bestimmtes darüber sagen lässt.

Man sieht leicht, dass der Bleiglanz bei dem Einbrennen zuerst durch Röstung zersetzt wird, wobei sich neben Bleioxyd Salze dieses Oxyds mit den Säuren des Schwefels bilden, welche nachher von der Kieselsäure ausgetrieben werden. Eine solche Glasur ist wegen des Eisengehaltes in dem Lehm immer gefärbt. Sie kann annähernd farblos erhalten werden, wenn statt des Lehmes reiner Sand genommen wird. Der Bleiglanz wird häufig, wie es z. B. in Frankreich gebräuchlich ist, durch Mennige oder Bleiglätte ersetzt. Auch pflegt man die Glasuren beider Art, so weit dies wohlfeil geschehen kann, zu färben und zwar: Blau mit Zaffer, Grün mit Kupferasche, Gelb mit rohem Spiesglanz, Roth mit Eisen, Braun und Schwarz mit Braunstein und Eisen in verschiedenen Verhältnissen.

Hier einige Beispiele zu farbigen Glasuren:

Aus der Umgegend von Paris.

	Gelb	Braun	Grün
Mennige	70	64	65
plast. Thon von Venvres .	16	15	16
Quarzsand von Belleville	14	15	16
Braunstein	—	6	—
Kupferhammerschlag . .	—	—	3
	100	100	100

Sonstige Vorschriften.

Blau	Grün	Meergrün
12 Pfd. Glätte	9 Pfd. Glätte	12 Pfd. Glätte
9 » Kieselsand	5 » Kieselsand	9 » Kieselsand
4 » Kochsalz	2 » Kochsalz	4½ » Sand
1½ » Smalte	20 Loth Kupferasche	1 » Kupferasche
		½ » Smalte.

Roth			Hellroth			Schwarz		
12	Pfd.	Glätte	12	Pfd.	Glätte	15	Pfd.	Glätte
9	»	Kieselerde	8	»	Sand	10	»	Kieselsand
2	»	Eisenvitriol	3	»	Schwefelantimon	4	»	Braunstein
			2	»	Eisenvitriol	$^1/_2$	»	Kupferasche

Gelb			Hochgelb					
12	Pfd.	Glätte	10	Pfd.	Glätte	12	Pfd.	Glätte
6	»	Sand	$5^1/_2$	»	Sand	9	»	Sand
$1^1/_2$	»	Schwefelantim.	2	»	Schwefelantim.	$1^1/_2$	»	Braunstein
			1	»	Hammerschlag	8	Loth	Kupferasche.

Seit fast 600 Jahren bedient man sich in den Haushaltungen der bleiglasirten Geschirre, ohne dass sich ein bemerkenswerther nachtheiliger Einfluss des Bleies auf die Gesundheit gezeigt hätte, was schwerlich ausgeblieben seyn würde, wenn auf diesem Wege eine Bleivergiftung mehr als ausnahmsweise möglich wäre. Dessen ungeachtet hat man in den letzten Jahren sich vielfach warnend über die Schädlichkeit der Bleiglasuren geäufsert und bleifreie Glasuren theils beantragt, theils in Vorschlag gebracht. Die Discussionen über diesen Punkt, welche sowohl mit der Feder, als auch mit dem Experimente geführt wurden, haben nun ergeben, dass eine Glasur an Speisen und Flüssigkeiten nur dann Blei abgiebt, wenn sie unvollkommen gebrannt war. Als man bei einem Versuche in den zu probirenden Geschirren längere Zeit hindurch Essig kochte, so fand sich, dass diejenigen, welche von den Töpfern als »hart gebrannt« und »zu hart gebrannt« angesprochen wurden, nicht die leiseste Spur von Blei abgaben. Unter den »gut gebrannten« war dies bei Einigen der Fall, bei Anderen nicht, während der Essig, der in den »schlecht gebrannten« gekocht war, jedesmal einen Bleigehalt zu erkennen gab. Trotzdem, dass das Kochen der sauren Flüssigkeit in diesen Gefäfsen viele Stunden gedauert hat, was in der Haushaltung so gut wie nie oder doch nur selten vorkommt, ist die Quantität des aufgenommenen Bleioxyds immer sehr unerheblich gewesen. Aufserdem findet die Aufnahme von Blei nur bei dem ersten Gebrauch Statt, denn die pflanzensauren Flüssigkeiten nehmen nur das freie, oder von der Kieselerde schwach gebundene Bleioxyd auf, welches sehr bald erschöpft ist. Bei dem Vorschlage, die bleihaltigen Glasuren durch bleifreie zu ersetzen, hat man zum Theil übersehen, dass letztere an vielen Orten seit langen Jahren wirklich im Gebrauche sind; so an einigen Orten Sachsens, in Bischoffswerda, Pulsnitz, Kamens etc., wo man einen leicht schmelzbaren Töpferthon ohne weiteren Zusatz als Glasur anwendet. Ebenso fertigt man nach den Mittheilungen von Hugo Reinsch zu Kirchenlamitz in Bayern ein treffliches Töpfergeschirr, dessen Masse sich sehr strengflüssig verhält und Temperaturwechsel so gut, wie die Schmelztiegel, erträgt. Diese Geschirre, womit das nördliche Bayern, die kleinen sächsischen Staaten, Reufs etc. versehen werden, sind mit einer Hohofenschlacke glasirt. Letztere ist theils flaschengrün, durchsichtig, aber voll Luftblasen, theils hell- bis dunkelblau ins Graue gehend. Sie ist härter als Glas, giebt am Stahle Funken, kann aber von Säuren nicht unmittelbar aufgeschlossen werden. Bei der chemischen Zerlegung fand Reinsch:

		Sauerstoff	
Kieselerde . .	65,00		33,70 der Kieselerde
Kalk	12,35	3,53	
Bittererde . .	2,56	0,99	7,36 der Basen MO
Kali	2,00	0,34	
Eisenoxydul .	5,00	1,50	
Thonerde . .	8,00	3,73	5,06 der Basen M_2O_3
Manganoxyd .	4,45	1,33	
	99,36		

was der Formel $4(MO \,.\, SiO_3) + M_2O_3 \,.\, 3SiO_3$ oder $4(2MO \,.\, 3SiO_2) + 2M_2O_3 \,.\, 9SiO_2$ entspricht. Diese Glasur erscheint nach dem Einbrennen schön dunkelgelb, hart und frei von Blasen. Die Anwendung solcher Glasuren, wie in den genannten Orten Sachsens und Baierns, beruht auf dem doppelten Zufall, dass dort den Töpfern ein ziemlich strengflüssiger Thon für die Masse zu Gebote steht, und auf der anderen Seite ein Material für die Glasur zur Hand ist, dessen Schmelzbarkeit mit der Beschaffenheit der Masse gerade in richtigem Verhältnisse steht. In der That ist jener Töpferthon und die Hohofenschlacke um ein Namhaftes strengflüssiger, als die gemeine Bleiglasur, und darum für die Mehrzahl der Oertlichkeiten, wo man mit Thonarten von jener Qualität nicht begünstigt ist, unmöglich. Reinsch bemerkt selbst, dass zur Glasur derjenigen Geschirre, welche in die kälteren Theile des Ofens kommen, die Hohofenschlacke mit mehr oder weniger Bleiglasur versetzt wird.

Eine andere Art bleifreier Glasuren, wie die der Gebrüder Hardtmuth in Wien, die von Feilner in Berlin, von Niesmann in Leipzig und Fuchs in München vorgeschlagene, theilen diese Fehler nicht; sie sind im Gegentheil für Geschirrmassen von jedem Grade der Schmelzbarkeit geeignet.

Feilner	
Soda	35
Quarzsand .	65

Niesmann	
Salpeter . .	4
Potasche . .	4
Kochsalz . .	8
Glas	3

	Fuchs	
Glas	24	2
gemahlener Quarz .	24	2
weifser plast. Thon .	2	1
Borax	6	—
Potasche	—	2
Salpeter	—	2
Kochsalz	1	1

Gebr. Hardtmuth	
Feldspath . .	25
Lehm . . .	25
Borax . . .	50
	100

Durch Vermehrung oder Verminderung der alkalischen Bestandtheile dieser Glasuren kann man jene Vorschriften zwar jedem gegebenen Falle anpassen; sie stehen jedoch mit einer anderen nicht minder strengen Anforderung, nämlich mit der Wohlteilheit im Widerspruch. Dasselbe gilt für die von Seibel vorgeschlagene Glasur von Fuchs'schem Wasserglas mit einem Zusatz von Kalk, welches sich aufserdem als unzweckmäfsig erwiesen hat. Eine allgemeine Verdrängung der Bleiglasuren ist

also auf der einen Seite weder durch gesundheitspolizeiliche Rücksichten geboten, noch scheint sie auf der anderen Seite wirklich ausführbar zu seyn.

Die Backsteine, Ziegel und Thonplatten, welche die Reihe der Thonwaaren nach unten schliefsen, besitzen in der Regel gar keine Glasur. Unter den Backsteinen oder Mauerziegeln bilden die sog. Klinkern die einzige Ausnahme; aber auch bei diesen ist die Glasur nur eine scheinbare und nur das Resultat einer oberflächlichen Verschlackung der Thonmasse selbst. Bei den Dach-Ziegeln dagegen ist in manchen Gegenden, wie in Holland, Frankreich (Dijon, Rheims) etc. eine wahre Glasur üblich, welche dieselbe ist, wie bei dem gemeinen Töpfergeschirr; ebenso bei den Platten aus gebranntem Thon, welche in Frankreich so sehr häufig zum Belegen der Fufsböden gebraucht werden.

Das Auftragen der Glasur.

In der bestehenden Praxis der Töpferei giebt es zwei sehr verschiedene Wege, um die Oberfläche einer Thonwaare mit Glasur zu überziehen: 1) den gewöhnlichen, wo die Glasur in Substanz mit allen Ingredienzien aufgetragen und dann aufgebrannt wird; 2) durch Verflüchtigung, wo die Glasur bildenden Bestandtheile der Geschirrmasse erst im Feuer und zwar durch Verdampfung zugeführt werden.

Bei dem gewöhnlichen Verfahren sind wieder zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die Glasur nass oder trocken aufgetragen wird. In jedem Falle wird vorausgesetzt, dass die Glasur vorher in ein unfühlbar feines, vollkommen homogenes Pulver verwandelt ist. Bei dem nassen Auftragen wird die Glasur nass, d. h. mit Wasser — bei dem trockenen Auftragen trocken gemahlen.

Da die mit Wasser gemahlene Glasur zwar eine gleichmäfsige, aber kurze und wenig bindende Schlempe bildet, und aufserdem Vehikel, wie Firnifs, Leim oder Gummilösung zu theuer und ungeeignet sind, so sieht man leicht ein, dass eine solche Schlempe nicht wie Oelfarbe mit dem Pinsel aufgetragen werden kann, ohne Unebenheiten und Ungleichmäfsigkeit in der Dicke hervorzubringen. In der That sind die beiden in der Praxis üblichen Methoden, nämlich das Glasiren durch Eintauchen und das Glasiren durch Begiefsen oder Schwenken bei weitem einfacher, leichter auszuführen, zweckentsprechender und weniger Zeit raubend. Die gröfste Schwierigkeit liegt darin, dass die Glasur an allen Punkten eine Schicht von möglichst gleicher Dicke bildet.

1) Glasiren durch Eintauchen ist die wohl am häufigsten gebrauchte Methode. Sie erheischt denjenigen Grad von Porosität der Geschirrmasse, bei welchem dieselben eine Flüssigkeit mit Begierde einsaugen; zu gleicher Zeit müssen aber die einzelnen Theilchen dieser Masse so viel Zusammenhang besitzen, dass sie von dem Wasser nicht mehr aufgeweicht oder aufgeschlemmt, und folglich die Form und Oberfläche der Waaren dadurch nicht mehr verändert oder zerstört werden. Bekanntlich verliert der Thon durch blofses Trocknen an der Luft seine Aufschlemmbarkeit keineswegs, und erweicht durch Eintauchen in Wasser, wenn auch nicht augenblicklich, doch oberflächlich in kurzer Zeit. Um daher die Thonwaaren in jenen Zustand zu versetzen, welcher den beiden Bedingungen zugleich entspricht, ist es (bis auf wenige Ausnahmen) nothwendig, sie vorher zu brennen. Dieser Brand ist bei porösen Geschirren, die durch Eintauchen glasirt werden, wie die Fayencearten der wirk-

liche Gaarbrand. Unglasirte, gaargebrannte Geschirre der Art heifsen »Biscuit«. Diese letztere Benennung, welche wörtlich etwas 2 mal Gebranntes bezeichnet, ist sehr unpassend, weil sich das Biscuit als die einmal gebrannte Waare dadurch von der fertigen Waare unterscheidet, welche 2 Mal gebrannt wird. Das ächte Porzellan wird zum Behuf des Glasirens ausdrücklich einem besonderen schwachen Brand, dem sogen. »Verglühen« unterworfen Er reicht eben hin, um der Masse die Erweichbarkeit in Wasser zu benehmen, ist aber unzureichend, den Fluss zu schmelzen, so dass die Waaren stark porös bleiben.

Bei dem Glasiren hat man also auf der einen Seite die verglühten Waaren, auf der anderen Seite die gemahlene Glasur dünnflüssig, etwa wie Kalkmilch, und gleichmäfsig mit Wasser angemacht. Wird ein solches Geschirr in die Glasurbrühe eingetaucht, so wird ein Theil des Wassers rasch von der porösen Masse aufgesaugt, und das in dem aufgesaugten Wasser vertheilt gewesene Glasurmehl wird, wie ein Niederschlag auf dem Filter, auf der Oberfläche zurückbleiben, anhaften, und sich daselbst als eine gleichmäfsige Schicht verdichten. Die saugende Kraft, d h. die Porosität ist an allen Theilen der Masse gleich; die Gleichheit der Glasurschicht wird mithin nur davon abhängen, dass alle Theile derselben gleich lange in der Glasurbrühe eingetaucht bleiben. Es ist daher unverletzliche Regel, die Waaren so durch die Glasurbrühe durchzunehmen, dass der beim Eintauchen vorangegangene Theil auch beim Herausnehmen vorangeht und umgekehrt. Die Quantität, also die Dicke der abgesetzten Glasurschicht, hängt von der Consistenz der Glasurbrühe und der Zeit des Eintauchens ab. Diese Umstände geben dem Arbeiter nach einiger Uebung das Mittel an die Hand, die Dicke der Glasur auf das Genaueste zu reguliren, nur lässt sich nicht verhindern, dass dieselbe nicht in den einspringenden Winkeln wegen der gröfseren Adhäsion etwas zusammenrinnt.

Die Glasurbrühe hat das Bestreben, sich in der Ruhe abzusetzen. Dies wird zwar bei der Arbeit durch die Bewegung des Eintauchens selbst, aber nicht vollständig genug verhindert. So kann es kommen, dass z. B. von einem Stofse Teller die letzten in einer dünneren Brühe, also schlechter glasirt sind, als die ersteren. Dieser Uebelstand tritt um so leichter ein, je höher die herrschende Temperatur ist. Eine Glasurbrühe, die bei 20° C. $4\frac{1}{3}$ Stunden braucht, um sich vollständig abzusetzen, bedarf dazu bei 65° C. nur 3 Stunden; dieselbe Brühe bedurfte, als man dem Wasser $\frac{3}{7}$ Essig zusetzte, 6 Stunden, bei einem Zusatz von $\frac{1}{22}$ arabisches Gummi 8 Stunden. Die Wirkung des Gummi ist leicht zu verstehen, dagegen ist diejenige des Essigs, von welcher man in den Porzellan-Fabriken wirklich Gebrauch macht, einigermafsen räthselhaft. — Bei dem Eintauchen der Waaren bleiben natürlich diejenigen Stellen, an welchen der Arbeiter anfasst, ohne Glasur, und andere, welche davon frei bleiben sollen, wie die Füfse, womit die Waaren aufruhen, — weil diese sonst bei dem Brande an der Unterlage festkleben würden — werden damit versehen. Aus diesen Gründen ist jedesmal eine Nachbesserung nothwendig, wobei bald Glasur weggenommen, bald nachgetragen wird, das sog. Retouchiren. Wünscht man aus besonderen Gründen die Glasur an einer Stelle dünner, als an den übrigen, so muss die Stelle vor dem Eintauchen befeuchtet werden. Soll eine Stelle gänzlich von Glasur frei bleiben, so überzieht man dieselbe mit Wachs oder Talg, oder verfährt wie gewöhnlich, und nimmt die Glasur an den be-

treffenden Stellen durch Schaben oder Bürsten weg. Das Nachtragen von Glasur geschieht jedesmal mit dem Pinsel und erfordert Geschicklichkeit.

Durch Eintauchen wird das ächte Porzellan, die feine Fayence und ein grofser Theil des gemeinen Töpferzeugs glasirt.

2) Glasiren durch Begiefsen und Schwenken. Wenn man in dem Fall ist, eine Geschirrmasse glasiren zu müssen, welche keine Porosität mehr besitzt und ihr Absorbtionsvermögen bereits eingebüfst hat, so würde die Methode des Eintauchens natürlich nicht mehr fruchten. Man verfährt alsdann gerade so, wie bei denjenigen Waaren, welche noch ungebrannt sind, und bei welchen man befürchten muss, dass sie in einem Ueberschuss von Wasser zu viel aufweichen; man glasirt sie durch Begiefsen.

Zu dem Ende hat man die Glasurbrühe von viel mehr Consistenz, wenigstens so dick, wie Rahm, in einem besonderen Gefäfse zur Hand, und giefst davon in oder auf die zu glasirenden Waaren, indem man sie durch eine besondere, eigenthümliche Bewegung und durch Schwenken überall auszubreiten sucht. Den Rest lässt man ablaufen; diefs muss aber unter einem gewissen Stofs oder Ruck geschehen, damit kein Wulst zurückbleibt. Die Nacharbeiten bleiben natürlich dieselben und werden geradeso ausgeführt, wie in dem vorigen Falle.

Diese Art zu glasiren ist bei dem gemeinen Töpferzeug und bei manchen Gattungen des gemeinen Steinzeugs die gewöhnliche; sie kommt aufserdem auch vor bei dem Fritteporzellan. Bei den zwei erst genannten Arten, besonders dem ordinären Steinzeug, ist die Methode des

3) Glasirens durch Bestäuben nicht minder gebräuchlich. Wenn man nämlich ein zweifaches Brennen als zu kostspielig umgehen will, und doch auf der anderen Seite die blos getrockneten Geschirre eine Verbiegung oder sonst einen Schaden durch das gewöhnliche Glasiren befürchten lassen, so beutelt oder pudert man über die frisch geformten, noch feuchten Waaren gepulverte Mennige, oder auch gepulverte Glasur; es bleibt alsdann eine Schicht davon auf der feuchten Oberfläche haften, und zwar von ziemlich gleichmäfsiger Dicke, wenn man dasjenige entfernt, was nicht wirklich anhaftet und sich in den Vertiefungen oder sonst etwa angehäuft hat. Aus Rücksicht für die Gesundheit der Arbeiter sollte man diesen Weg wo möglich ganz verlassen; denn der in die Lunge eindringende feine Bleistaub ist sehr nachtheilig.

4) Glasiren durch Verflüchtigen. Davon wird in zwei Fällen der Töpferei Anwendung gemacht, nämlich bei einigen Sorten des feinen englischen Steinzeugs und bei dem ordinären Steinzeug aller Nationen. Es geschieht jedoch in beiden Fällen auf ganz verschiedene Weise.

Das englische feine Steinzeug sowohl, wie das ordinäre in allen Ländern erhalten keine so substantiösen Glasuren, wie das Porzellan oder Fayence, sondern nur aufserordentlich dünne glasige Ueberzüge. In beiden Fällen wird auch die Glasur nicht, wie oben beschrieben worden, aufgetragen, sie wird vielmehr beim Brande erst erzeugt und in demselben Feuer fertig. Die feinen Steinzeugwaaren, von denen hier die Rede ist, werden nicht im freien Feuer, sondern in Kapseln eingesetzt. Die fragliche Methode des Glasirens besteht nun darin, dass man die innere Fläche dieser Kapseln mit einer Glasur aus:

Kochsalz	67
Potasche	28
Bleioxyd	5
	100

stark glasirt. Im Verlaufe des Brandes verflüchtigt sich auf der einen Seite ein Theil des Alkalis und Bleies, auf welche auf der anderen Seite die Kieselerde der glühenden Geschirrmasse eine starke Anziehung ausübt. Die Folge ist, dass sich beide zu jener dünnen Glasschicht verbinden. Dieser Prozess heifst in seiner ursprünglichen Heimath, in England »smearing«, und findet im Allgemeinen eine nur beschränkte Anwendung. Die grofse Dünne des dadurch erzielten Ueberzuges gewährt indessen den Vortheil, dass bei Gegenständen mit Formverzierung, erhabenen Arbeiten u. s. f., die Contur, die Feinheit und Richtigkeit der Zeichnung nicht beeinträchtigt wird, wie es jede dickere Glasur unvermeidlich thut. Man kann daher das smearing als eine Art von Politur betrachten.

Der zweite hierher gehörige Fall ist die in der ganzen Welt und seit alten Zeiten übliche Salzglasur des ordinären Steinzeugs. Bekanntlich werden diese Waaren durchaus ohne Kapsel und offen gebrannt, so dass sie frei vom Feuer getroffen werden. Der Feuersgrad, den diese Geschirre empfangen, ist sehr hoch, und die Glasur findet erst gegen Ende des Brandes Statt, nachdem der Inhalt des Ofens auf das Maximum der Glühhitze gekommen ist, wobei das Feuer, wo nicht gerade unterbrochen, doch sehr mäfsig geschürt wird. Ist der Ofen endlich in dem richtigen Stadium und Zustande, so werfen die Arbeiter Kochsalz in seine verschiedenen Zugänge. Bei stehenden Oefen sind dies die Feuerungen allein, bei liegenden Oefen eine Anzahl in dem Gewölbe angebrachter Oeffnungen. Nach dem Einbringen des Kochsalzes werden die Oeffnungen eine Zeit lang geschlossen, worauf dieselbe Operation, also das Einbringen der zweiten Hälfte Kochsalz erfolgt. Da das Kochsalz sich schon in der Rothglühhitze verflüchtigt, so wird das Innere des Ofens alsbald mit dem Dampfe desselben angefüllt, der dann mit der Kieselerde an der Oberfläche der Geschirre in Wechselwirkung tritt. Die Kieselerde zersetzt nämlich das Kochsalz bei Gegenwart von Wasserdampf, welcher in diesem Falle reichlich durch die Verbrennung geliefert wird — in Salzsäure und in Natron, womit sie sich verbindet. Die Glasur, welche sich bildet, ist mithin ein Glas aus Kieselerde, Thonerde und Natron.

Der Einsatz eines Ofens von mittlerer Gröfse erfordert etwa 80 bis 100 Pfd. Kochsalz; dass davon aber nur ein kleiner Theil wirklich nutzbar wird, beweist schon die grofse Dünne der Glasur und der Umstand, dass die Salzsäure in der Regel durch den Geruch nicht bemerklich wird, und folglich sehr spärlich auftritt. Es versteht sich von selbst, dass das Salz zu diesem Zwecke nicht rein zu seyn braucht; doch ist es schwer, den Grund anzugeben, warum manche unreine Sorten von den Töpfern vorgezogen werden. Wird nach der beschriebenen Weise verfahren, so ist diese dünne Glasur so gut wie farblos, und die Geschirre erscheinen dann in der natürlichen Farbe ihrer Masse, in einem unreinen, bald bläulichen, bald bräunlichen Grau, bald wirklich braun. Gewisse Steinzeugarten unterscheiden sich durch ihre ungleiche Farbe, welche auf der einen Seite ein dunkler, fast kastanienbrauner Ton ist, auf der entgegengesetzten Seite in ein viel blasseres Graubraun übergeht. Diese Färbung ist nicht die natürliche der Thonmasse, sondern eine künstliche,

welche dadurch hervorgebracht wird, dass man unmittelbar nach dem Eintragen des Kochsalzes Birkenrinde in das Feuer wirft, oder ähnliche Stoffe, welche einen starken Rauch entwickeln.

Busson fand durch Analyse in einer Probe von englischem salzglasirten Geschirr:

Kieselerde .	62
Thonerde .	24
Kalk . . .	2
Eisenoxyd .	1
Natron . .	8
(Verlust) . .	3
	100

Diese grofse Quantität Natron kann nicht allein von der Glasur herrühren, sie hat vielleicht ihren Grund darin, wenn sie nicht überhaupt auf einem Irrthume beruht, dass viel unzersetztes Kochsalz in die Masse eindringt. Dies beweist wenigstens die bekannte Erfahrung, dass die Geschirre bei zu starker Anwendung von Salz, oder bei zu schwachem Brande, sich nachher mit Auswitterungen von Kochsalz bedecken. —

Noch muss bemerkt werden, dass sich bei dieser Methode die Glasur eben so vollständig im Innern der Gefäfse ausbildet, als auf der äufseren Oberfläche.

Das Einbrennen der Glasur.

Im Allgemeinen sind zwei Fälle möglich. Entweder verträgt die Glasur diejenige Temperatur, bei welcher die Masse gaar gebrannt werden muss, oder sie erfordert eine geringere Temperatur. In dem ersten Falle können die Waaren in einem einzigen Brande gaar gebrannt und glasirt werden; im anderen Falle werden sie zuerst gaar gebrannt und in einem besonderen Feuer glasirt. Doch treten, was das erstere betrifft, durch die Umstände Modificationen ein. In einem einzigen Brande werden die meisten Gattungen von feinem und ordinärem Steinzeug und von der ordinären Töpferwaare fertig gemacht. Auch ist dieses, streng genommen, bei dem ächten Porzellan der Fall. Es wird zwar jedes Stück glasirtes Porzellan zweimal in den Ofen eingesetzt; aber der erste Einsatz geschieht nur in die oberen Etagen des Porzellanofens, wo die Waaren verhältnissmäfsig eine sehr mäfsige Hitze empfangen, und zwar lediglich zu dem Zwecke, die Geschirre zum Auftragen der Glasur geschickt zu machen; dies ist das sog. Verglühen. — Bei dem zweiten oder eigentlichen Brande wird zu gleicher Zeit die Masse gaar gebrannt und die Glasur aufgeschmolzen.

Ein zweifacher Brand findet bei dem Fritteporzellan, allen Fayencearten, sowie bei einigen Sorten Steinzeug Statt. Die unglasirten Waaren werden zuerst gaar gebrannt. In diesem Zustande, wo sie Biscuits heifsen, und den sie nicht mehr verändern, sind sie porös und vollkommen geschickt, durch den Process des Eintauchens mit Glasur versehen zu werden. Diese Glasur wird in dem zweiten Brande auf die bereits gaare Waare aufgeschmolzen und zwar bei einer viel schwächeren Hitze, als die des Biscuitbrandes. Beide Brände werden sehr häufig in verschiedenen Oefen vorgenommen, geschehen aber noch öfter in einem einzigen Ofen und alsdann in der Weise, dass man die unteren Regionen desselben, wo die Temperatur bis zu 140° Wedgwood geht, zum

Biscuitbrand, die oberen Regionen dagegen, deren Temperatur selten 80° Wedgwood erreicht, zum Glasurbrande benutzt.

Von den Fehlern der Glasur.

Als eine der Grundbedingungen des Gelingens ist bereits oben eine gewisse Affinität zwischen der Geschirrmasse und der Glasur erwähnt worden. Diese Affinität bedingt sowohl das feste Anhaften, als auch die gleichmäſsige Ausbreitung der Glasur, und ist für eine und dieselbe Glasur, bei verschiedenen Geschirrmassen sehr ungleich. Man weiſs z. B., dass die gute und gleichmäſsige Befestigung des Emails bei der ordinären Fayence bestimmt durch die Gegenwart des Kalks in der Masse bedingt ist. Ist dieser Grad von Affinität nicht vorhanden, so zieht sich die Glasur, anstatt sich auszubreiten, an einzelnen Stellen zusammen und bildet flache Tropfen und Unebenheiten. Findet das Gegentheil statt, ist die Affinität zu groſs, so wird besonders bei etwas starkem Feuer die Glasur von der Masse eingesaugt. Sie verschwindet alsdann beinahe völlig von der Oberfläche, welche dadurch rauh und gleichsam trocken erscheint, statt eben zu spiegeln.

Eine zweite Bedingung ist die, dass der Schmelzbarkeitsgrad der Glasur der Beschaffenheit der Masse richtig angepasst und der geeignete Feuersgrad beim Einbrennen getroffen wird. Ist die Glasur, wie man sagt, zu hart, d. h. strengflüssig, so breitet sie sich nicht gehörig aus, erhält keinen, oder nur mangelhaften Glanz und bedeckt sich mit zahlreichen kleinen Löchern oder Poren. Sie gleicht alsdann im Ansehen den Eierschalen. Derselbe Fehler entsteht durch zu schwaches Feuer.

Zu starkes Feuer oder zu groſse Weichheit der Glasur bewirkt, dass dieselbe entweder abflieſst, oder eingesaugt wird.

Die dritte Bedingung, nämlich eine gleiche Ausdehnungsfähigkeit der Masse und der Glasur ist ebenfalls zu Eingang dieses Artikels besprochen worden. Durch den Mangel einer derartigen Uebereinstimmung entstehen die sog. Haarrisse, und wenn sie gröſser ist, Abschuppen und Losspringen der Glasur.

Zuweilen bewirkt die Neigung des Alkalis und des Bleis, sich zu verflüchtigen, und die Neigung der Thonmassen in der Umgebung, z. B. der Kapselwände, solche Dämpfe aufzunehmen, ein Misslingen der Glasur, dessen Folgen dieselben sind, wie die des Aufsaugens. Um diesem Uebel zu begegnen, ist es öfter nöthig, die Kapseln von Innen zu glasiren.

Bei dem starken Zuge der Töpferöfen wird der gröſste Theil der Asche und andere Unreinigkeiten aus dem Feuerheerd mit fortgerissen. Bei ordinären Waaren nimmt man darauf keine Rücksicht, um so weniger, als sie meistens gefärbt sind. Hingegen bei den edleren Waaren und besonders bei den weiſsen, wie bei dem Porzellan, Fayence etc. ist dieser Umstand durchaus Gefahr bringend, am meisten beim Steinkohlenfeuer; wenn nämlich die Glasur im Schmelzen ist, so kleben die angeflogenen Unreinigkeiten an der Oberfläche fest und bilden schmutzige Punkte und Erhöhungen. Aus diesem Grunde ist es so sehr nothwendig, die Waaren beim Brennen in besondere Thongefäſse oder Kapseln einzuschlieſsen.

Eine eigenthümliche Erscheinung, welche hierher zu gehören scheint, deren Ursache man aber bis jetzt nicht erklären kann, ist die punktirte Beschaffenheit der Glasur. Dieser Fehler ist nicht häufig, aber bis jetzt

bei Glasuren aller Art, bleihaltigen und bleifreien, beobachtet worden. Die Glasur erscheint alsdann mit einer Menge zahlloser schwarzer Punkte bedeckt. Es ist sogar vorgekommen, dass eine wohlgelungene fertig gebrannte Glasur in diesen Fehler erst beim Einbrennen von Farben in der Muffel verfiel. Dagegen ist es aber auch vorgekommen, dass er durch einen zweiten Brand verschwindet.

Bei heftigem Feuer kann es sich ereignen, dass in Folge einer chemischen Einwirkung der Glasur auf die Masse eine Gasentwickelung Platz greift, und die erstere blasig ausfällt. *K.*

Glasurerz s. Alquifoux. Bd. I. S. 269.

Glauberit s. Brogniartit. Bd. I. S. 958.

Glaubersalz s. schwefelsaures Natron.

Glaucen nennt Völkel den weifsgrauen Körper, welcher beim Erhitzen des Schwefelcyanammoniums oder des Melamins bis 310° — 320° C. unter Ammoniakentwickelung gebildet wird. Derselbe hat nach ihm die Formel: C_4N_3H, und unterscheidet sich vom Melamin durch 1 Aeq. Ammoniak, welches er weniger enthält. In höherer Temperatur wird daz Glaucen zerstört, indem es in die gasförmigen Producte Cyan, Cyanwasserstoffsäure und Stickstoff zerfällt. Siehe Ammoniumsulphocyanür im Supplement. *H. K.*

Glaucin. Eine organische Basis, welche sich in dem Kraute von *Glaucium luteum*, einer zu den Papaveraceen gehörigen Pflanze findet. Ihre Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt.

Man presst dies Kraut, von Wurzeln und Blumen wohl gesondert, aus und fällt den Saft mit essigsaurem Blei. Man entfernt darauf den Ueberschuss des Bleies mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, neutralisirt die Flüssigkeit und schlägt mit Eichenrindendecoct nieder. Der gewaschene und noch feuchte Niederschlag wird in gelinder Wärme mit Kalkhydrat und Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung entfernt man den Kalk durch Kohlensäure und lässt verdunsten. Der Rückstand wird durch ein wenig Wasser von einer braunfärbenden Substanz befreit und aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Die Reinigung gelingt auch durch Fällen der Auflösung mit Bleizucker im Ueberschuss, Fällen mit Schwefelwasserstoff und Digeriren der Flüssigkeit mit dem Schwefelblei. Letzteres zieht man mit heifsem Wasser aus und schlägt aus der Lösung das Glaucin mit Ammoniak nieder.

Aus der wässerigen Auflösung scheidet sich das Glaucin bei freiwilliger Verdunstung in weifsen, perlmutterglänzenden, schuppigen Krystallen ab. Von Thierkohle wird es aus der Auflösung niedergeschlagen, weshalb man diese nicht zu seiner Reinigung anwenden kann. Aus Aether erhält man es als terpentinartige Masse, ebenso durch Fällen seiner Salze mit Ammoniak, wobei es erst flockig ist, sich nachher zusammenballt, braun und dem Jalappenharz ähnlich wird. Es schmilzt schon unter dem Siedpunkte des Wassers wie Oel; in höherer Temperatur wird es ohne vorhergehende Sublimation zerstört. Es schmeckt bitter, sehr scharf, reagirt deutlich alkalisch, wird im Sonnenlichte röthlich. Mit Säuren bildet es neutrale, brennend scharfe, weifse Salze. In warmer Chlorwasserstoffsäure löst es sich auf, beim Erkalten erstarrt die Auflösung butterartig, unter der Loupe glänzende Nadeln

zeigend. Diese lassen sich durch Pressen zwischen Leinwand von einem rothfärbenden Stoffe reinigen.

Die mit stark verdünnter Schwefelsäure bereitete Lösung des Glaucins schiefst beim freiwilligen Verdunsten in glänzenden Krystallen an, die man durch Abspülen mit ein wenig Aether und Alkohol von überschüssiger Schwefelsäure und einer rothen Substanz reinigt. Concentrirte Säure färbt das Glaucin in der Hitze ohne Entwickelung von schwefliger Säure schön indigviolet. Dieser blaue Körper ist in Wasser mit pfirsichrother Farbe löslich (Probst). *Wp.*

Glauciumsäure, identisch mit Fumarsäure, findet sich in dem Kraute von *Glaucium luteum*. Aus dem ausgepressten Safte schlägt man das Glaucin mit Ammoniak nieder, neutralisirt mit Salpetersäure und fällt nun mit salpetersaurem Blei. Aus dem Niederschlage wird die Säure mit Schwefelwasserstoff abgeschieden. Fällt man mit basischessigsaurem Blei, so fällt mit der Säure auch Gummi und eine braune humusartige Substanz nieder (Probst). *Wp.*

Glaucomelansäure, Zersetzungsproduct der Ellagsäure (s. d.), von Wöhler und Merklein entdeckt; sie bildet sich, wenn man eine Auflösung der letzteren in nicht zu starker Kalilauge der Luft aussetzt. Sie wird dabei allmälich fast blutroth, dann wieder heller und auf der Oberfläche bilden sich sehr feine, fast schwarze Krystalle von glaucomelansaurem Kali, welche zu Boden fallen. Bei längerer Berührung mit der Luft scheiden sich durch die Einwirkung der Kohlensäure auch Krystalle von ellagsaurem Kali ab. Jenes schwarze Krystallpulver wäscht man auf dem Filter zuerst mit etwas Kalilauge, dann mit kaltem Wasser aus; von heifsem Wasser wird es in Menge aufgelöst, zugleich aber auch ganz zersetzt, denn man erhält beim Erkalten statt dessen ellagsaures Kali. Ebenso scheidet Salzsäure beim Erwärmen reine Ellagsäure daraus ab. In Alkohol ist es unlöslich. Beim Erhitzen in einer Glasröhre giebt es Wasser und verkohlt sich, ohne im Mindesten empyreumatisches Producte zu entwickeln. Es enthält 16,72—16,96 Proc. Wasser, vielleicht noch etwas mehr, da es schon bei gewöhnlicher Temperatur anfängt, Wasser zu verlieren.

Das bei 120° C. getrocknete Salz hat die Zusammensetzung: $KO . C_{12}H_2O_6$. Vergleicht man diese Formel mit der der Ellagsäure $= C_{14}H_2O_7$, so ergiebt sich, dass bei der Bildung von Glaucomelansäure eine gewisse Menge Kohlenstoff durch den Sauerstoff der Luft muss weggenommen seyn. In welcher Verbindung derselbe austritt, ob als Kohlensäure, Oxalsäure oder in einer andern organischen Säure, liefs sich nicht ermitteln, eben so wenig, wie die Glaucomelansäure beim Erhitzen mit Salzsäure oder Wasser wieder in Ellagsäure zurückgeht.

Für die Bildung des schwarzen Salzes scheint es nöthig, dass die Kalilauge weder zu stark noch zu schwach ist, wenigstens erleidet es in beiden Fällen eine weitere Veränderung, wobei die Ellagsäure so ganz verschwindet, dass sie nachher weder durch Kohlensäure noch Salzsäure abgeschieden werden kann In der braunen alkalischen Lösung findet sich nun Kohlensäure, Oxalsäure und eine andere Säure, die sich nach Neutralisation mit Essigsäure, und Entfernung der Oxalsäure durch ein Kalksalz, mit essigsaurem Blei niederschlagen lässt. — Die Darstellung der Glaucomelansäure gelingt nicht besser (als an der Luft) bei Anwendung

von reinem Sauerstoff, von Chlor, Jod, Jodsäure, Stickoxydgas, dagegen bildet sie sich leicht, wenn man ellagsaures Kali mit unterchlorigsaurem Kali übergiefst, ist aber dann nicht krystallinisch und ausnehmend veränderlich. *Wp.*

Glaucopicrin, eine organische Base von unbekannter Zusammensetzung, welche sich nebst einer anderen, dem Chelerythrin, das auch in *Chelidonium majus* enthalten ist, in der Wurzel, nicht aber im Kraute von *Glaucium luteum* findet.

Man zieht das Wurzelpulver in der Realschen Presse mit essigsaurem Wasser aus und fällt mit Ammoniak im Ueberschuss zuvörderst das Chelerythrin. Die alkalische Flüssigkeit wird wieder mit Essigsäure neutralisirt und darauf ein Eichenrindendecoct zugesetzt. Den erhaltenen Niederschlag behandelt man mit Kalkhydrat und Alkohol, entfernt den mit aufgenommenen Kalk durch Kohlensäure, verdunstet, zieht mit Aether aus, lässt wieder verdunsten und behandelt den Rückstand mit wenig Aether. Es bleibt reines Glaucopicrin zurück, welches aus Wasser umkrystallisirt wird.

Das Glaucopicrin bildet weifse körnige Krystalle und ist löslich in Aether, noch leichter in Alkohol und in heifsem Wasser. Die wässerige Auflösung reagirt alkalisch, schmeckt bitter und wird durch Thierkohle niedergeschlagen. Die Säuren werden vollkommen davon neutralisirt und geben damit weifse Salze von sehs bitterem, Ekel erregendem Geschmack. Charakteristisch ist das Verhalten des Glaucopicrins zu überschüssiger Schwefelsäure. Erhitzt man es damit, bis die Schwefelsäure anfängt zu dampfen, so verwandelt es sich, ohne dass schweflige Säure entsteht, in eine dunkelgrüne, zähe Masse, die weder in Wasser, noch in Säuren und Ammoniak löslich ist (Probst). *Wp.*

Glaucotin. Dieser Stoff scheint nichts anderes, als ein Zersetzungsproduct des in der Wurzel von *Glaucium luteum* und im Schöllkraut enthaltenen Chelerythrins zu seyn. Wenn man die Lösung des zuvor durch Auflösen in Aether und absolutem Alkohol von anderen Beimengungen gereinigten Chelerythrins in Aether, mit concentrirter Salzsäure mischt, so fällt salzsaures Chelerythrin nieder und die überstehende Flüssigkeit giebt dann mit Ammoniak einen rothbraunen Niederschlag. Dieser ist das Glaucotin. Es löst sich in Alkohol mit blaurother, in Säuren mit grasgrüner Farbe. Letztere werden davon neutralisirt. Durch die grüne Farbe unterscheidet sich das Glaucotin von der unter ähnlichen Umständen aus dem Glaucin entstehenden blauen Substanz (Probst). *Wp.*

Glaukolith von γλαυκος, blau, und λιϑος, Stein). Die von Bergemann [1]) ermittelte Zusammensetzung dieses Minerals kommt der des Skapolith von Malsjö in Schweden äufserst nahe, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. IX. S. 267.

	Glaukolit n. Bergemann.		Skapolith von Malsjön. Wolff.
Kieselerde	50,58		49,88
Thonerde	27,60		27,02
Kalkerde	10,27		12,71
Talkerde	3,73		0,85
Kali	1,27		0,87
Natron	2,97		7,59
Eisenoxydul	0,10	Eisenoxyd:	0,21
Manganoxydul	0,78		—
Wasser	1,73		0,77
	99,03		99,90

Den Glaukolith zum Labrador zu rechnen, wie man vorgeschlagen hat, dürfte daher chemischerseits nicht begründet seyn. Aus Bergemanns Analyse ergiebt sich das Sauerstoff-Verhältniss:

$$\begin{array}{rcccc} & SiO_3 & Al_2O_3 & (RO) \\ & 26,26 : & 12,89 : & 6,10 \\ \text{also sehr nahe} = & 26 : & 13 : & 6,5 \\ = & 4 : & 2 : & 1 \end{array}$$

welches zur Formel $3(RO).2SiO_3 + 2(Al_2O_3.SiO_3)$ führt. Hiernach ist also der Glaukolith ein Skapolith, ausgezeichnet durch einen höheren Gehalt an basischem Wasser und Talkerde, so wie durch einen niederen Gehalt an Natron. Das specif. Gew. des Glaukolith ist = 2,7—2,9 (das der Skapolithe = 2,6—2,8); auch seine Härte stimmt mit der des Skapolith vollkommen überein. — Findet sich am Baikalsee in Sibirien, woselbst er, mit Quarz und Glimmer, Gänge (?) im Granit bildet *Th. S.*

Gliadin s. Kleber.

Glimmer (*Mica*).

Glimmer (*Mica*). Die zur Gruppe des Glimmers gehörigen Mineralien sind Silikate, charakterisirt durch 1) ihre 6seitig säulenförmigen Krystalle, mit Winkeln von entweder genau 120° und rechtwinkeliger Basis (hexagonaler Glimmer), oder von annähernd 120° und geneigter Basis (klinorhombischer Glimmer, 2) höchst vollkommene basische Spaltbarkeit, verbunden mit elastischer Biegsamkeit der Spaltungslamellen, 3) fast stetes Auftreten von Fluormetallen unter ihren Bestandtheilen. Die zahlreichen Analysen von Glimmern verschiedener Fundorte und Zusammensetzung, welche besonders von H. Rose, Turner, v. Kobell, Svanberg und Regnault angestellt worden sind [1]), haben zu dem Resultate geführt, dass sich die Zusammensetzung der Glimmer nur unter folgenden Annahmen durch chemische Formeln ausdrücken lässt: 1) dass die in den Glimmern auftretenden

[1]) Die Resultate dieser Analysen findet man in Rammelsberg's Handwörterbuch des chem. Th. d. Min. Ueber einige der Svanberg'schen Analysen, welche nicht in dem genannten Werke angeführt sind, ist das Nähere in Berzelius Jahresbericht, Bd. XX. S. 234 und in K. Vetensk. Acad. Handl. 1839. S. 155 nachzusehen. Ganz in neuerer Zeit haben Meitzendorff, Bromeis, Rosales, Stein, Chodnew, Varrentrapp und Lohmeyer einige Glimmerarten analysirt. Das Ergebniss ihrer Untersuchungen hat Rammelsberg in den Supplementen (1, 2 und 3) seines Handwörterbuchs mitgetheilt.

kleineren oder gröfseren Quantitäten von CaFl, MgFl, LiFl, KFl — so wie in einigen Fällen auch von CaCl u. s. w. — entsprechende Mengen von CaO, MgO, LiO, KO isomorph ersetzen, und 2) dass das darin ebenfalls in variablen Quantitäten auftretende Wasser entsprechende Mengen von MgO, FeO, MnO, CaO u. s. w. polymer-isomorph vertrete (s. Isomorphie, polymere). Wird die Zusammensetzung der Glimmer aus diesen Gesichtspunkten betrachtet, so führen die zuverlässigsten der betreffenden Analysen [1]) zu Formeln, welche in der folgenden Uebersicht zusammengestellt sind. In einer besonderen Rubrik ist hierbei zugleich die Krystallform jeder Glimmerart, so wie in einer anderen das optische Verhalten derselben (in Bezug auf optische Ein- oder Zweiaxigkeit) angegeben; es muss jedoch bemerkt werden, dass diese Angaben wohl nicht alle als zuverlässige zu betrachten seyn dürften.

	Chemische Formel.	Krystall-form.	Optisches Verhalten.
I.			
1) Glimm. v. Iviken (Svanberg) (RO) = MgO, KO, CaFl, HO.	$(RO) . 2 SiO_3 + R_2O_3 . 3 SiO_3$	klinorh.	2axig
2) Glimm. v. Bråttstad (derselbe) (RO) = KO, MgO, MgFl, HO.	$(RO) . SiO_3 + 2(R_2O_3 . 2SiO_3)$	klinorh.	2axig
3) Glimm. v. Broddbo (derselbe), v. Utön, v. Kimito, v. Fahlun und v. Ochotzk (H. Rose) (RO) = KO, KFl, HO.	$(RO) . SiO_3 + 2(R_2O_3 . SiO_3)$	klinorh.	2axig
4) Lithionglimm. v. Chursdorf (C. Gmelin), v. Utön, v. Ural, v. Cornwall (Turner), v. unbekanntem Fundorte (Regnault), v. Mursinsk (Rosales) RO = K, Li, Na, theils als Oxyde, theils als Fl und Cl Metalle.	$RO . SiO_3 + R_2O_3 . SiO_3$	klinorh.	2axig
5) Lithionglimm. v. Zinnwald (Lohmeyer) . . . . RO = K, Li, Na, vielleicht nur als Fl und Cl Metalle.	$RO . SiO_3 + 2(R_2O_3 . SiO_3)$	klinorh.	2axig
II.			
6) Lepidolith v. Rozena (C. Gmelin) . . . . RO = K, Li (theils als Oxyde, theils als Fl Metalle) und HO.	$3(RO) . 2SiO_3 + 4(Al_2O_3 . SiO_3)$	klinorh.	2axig

[1]) Bei einer nicht unbeträchtlichen Anzahl von Glimmeranalysen wurde das Ge-

	Chemische Formel.	Krystall-form.	Optisches Verhältn.
III.			
7) Glimm. v. Rosendal (Svanberg) . . . . (RO) = FeO, MgO, KO, CaO, MnO, CaFl, HO.	$2(2[RO].SiO_3)$ $+ Al_2O_3.SiO_3$	hexag.	1axig
8) Glimm. v. Pargas (derselbe). (RO) = MgO, KO, MnO, CaO, CaFl, HO.	$3(2[RO].SiO_3)$ $+ 4(R_2O_3.SiO_3)$	hexag.?	1axig?
IV.			
9) Glimm. v. Monroe, v. Miask, v. Karosulik, v. Bodenmais (v. Kobell) . . . . (RO) = MgO, FeO, KO, MgFl, HO.	$3(RO).SiO_3$ $+ R_2O_3.SiO_3$	hexag.	1axig
10) Glimm. v. Vesuv (Chodnew) RO = MgO, KO, CaO.	$3RO.SiO_3$ $+ R_2O_3.SiO_3$	klinorh.	?
11) Glimm. v. Baikalsee (H. Rose) RO = MgO, KO.	Dieselbe Formel.	?	2ax.[1]
12) Glimm. v. Abborforſs (Svanberg) . . . . (RO) = KO, MgO, MnO, FeO, CaO, CaFl, HO.	$3(RO).SiO_3$ $+ 4(R_2O_3.SiO_3)$	klinorh.	2axig
13) Glimm. v. Sala (derselbe) . (RO) = MgO, FeO, KO, MnO, CaFl, HO.	$2(3[RO].SiO_3)$ $+ R_2O_3.SiO_3$	hexag.	1axig
14) Glimm. von Jefferson-County (Meitzendorff) . . . (RO) = MgO, KO, MgFl HO.	$3(3[RO].SiO_3)$ $+ 2(R_2O_3.SiO_3)$	klinorh.	2ax.[2]

Aus der näheren Betrachtung dieser Zusammenstellung ergeben sich zwischen Krystallform und optischem Verhalten einerseits, und chemischer Formel anderseits, folgende Beziehungen.

Die Krystallform und das optische Verhalten eines Glimmers scheinen hauptsächlich von der Beschaffenheit des ersten — die 1- und 1atomigen Basen enthaltenden — Gliedes seiner chemischen Formel bedingt zu werden, und zwar auf folgende Weise:

---

wichtsverhältniss von Fe_2O_3 zu FeO — in einigen Fällen auch von Mn_2O_3 zu MnO — nicht ermittelt.

[1]) Nach Poggendorff's Untersuchung.

[2]) Nach Dove.

1) Ist dieses Formelglied ein Doppel-, Einfach- oder Zweidrittel-Silikat (I und II), so ist der betreffende Glimmer klinorhombisch und optisch 2axig.

2) Ist dasselbe dagegen ein Halb- oder Drittel-Silikat (III und IV), so ist ein solcher Glimmer hexagonal und optisch 1axig, oder klinorhombisch und optisch 2axig. Die Umstände, von denen dies abhängt, treten nach den bis jetzt hierüber vorhandenen und zum Theil unsicheren Daten nicht deutlich hervor; doch hat es den Anschein, als ob ein relativ beträchtlicher Kaligehalt auf klinorhombische Krystallform und optische Zweiaxigkeit hinwirke. —

Der Chemiker ist geneigt, den Grund jeder Eigenthümlichkeit im Habitus eines Minerals in der Zusammensetzung desselben zu suchen. Welchem Umstande letzterer Art wäre nun wohl die so überaus vollkommene basische Spaltbarkeit des Glimmers zuzuschreiben? Auf den ersten Blick kann es scheinen, als spielten möglicherweise die Fluormetalle hierbei eine Rolle; allein es giebt auch Glimmer, in welchen man kaum mehr als Spuren davon aufgefunden hat, und der Glimmer vom Vesuv enthält, nach Chodnew, durchaus kein Fluor. Derselbe besteht nämlich aus:

Kieselerde	40,91
Thonerde	17,79
Eisenoxyd (und Eisenoxydul)	11,02
Talkerde	19,04
Kalkerde	0,30
Kali	9,96
	99,02

$$= 3\left\{\begin{matrix} MgO \\ KO \\ FeO \\ CaO \end{matrix}\right\} SiO_3 + \left.\begin{matrix} Al_2O_3 \\ Fe_2O_3 \end{matrix}\right\} SiO_3$$

Diese Zusammensetzung weicht in mancher Beziehung nicht sehr von der des schwarzen Talkgranates von Arendal ab, welchen Trolle-Wachtmeister zusammengesetzt fand, wie folgt:

Kieselerde .	42,45
Thonerde .	22,47
Talkerde . .	13,43
Kalkerde . .	6,53
Eisenoxydul .	9,29
Manganoxydul	6,27
	100,44

$$= 3\left\{\begin{matrix} MgO \\ FeO \\ CaO \\ MnO \end{matrix}\right\} SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3$$

Beide Mineralien besitzen also Formeln mit vollkommen gleichen stöchiometrischen Verhältnissen, und der wesentliche chemische Unterschied zwischen ihnen scheint nur darin zu bestehen, dass unter den 1- und 1atomigen Basen im Glimmer Kali, im Granat dagegen Kalkerde auftritt. Das Kali ist der Granat-Gruppe eben so fremd, wie die Kalkerde der Glimmer-Gruppe. Es hat jedoch wenig Wahrscheinlichkeit, dass der so sehr verschiedene morphologische Habitus jener beiden Species (Talkgranat und Glimmer mit Granatformel) einzig und allein in einem Unterschiede dieser Art begründet sey; und dies um so weniger, als Kali und Kalkerde bekanntlich in mehreren Mineralien für isomorph angesehen werden müssen.

Die Aufschliefsbarkeit der verschiedenen Glimmerarten durch Säuren richtet sich hauptsächlich nach ihrem Kieselerdegehalte. Die zweiaxigen (nicht lithionhaltigen) Glimmer werden weder durch Salzsäure

noch Schwefelsäure aufgeschlossen, die Lithionglimmer und der Lepidolith werden nur unvollkommen dadurch zerlegt. Auch die 1axigen Glimmer lassen sich gewöhnlich nicht vollkommen durch Salzsäure zerlegen, wohl aber durch Schwefelsäure. Vor dem Löthrohre verlieren die fluorhaltigen Glimmer ihren halbmetallischen Glanz, blähen sich mehr oder weniger auf und werden farblos und perlmutterglänzend; die stark alkalihaltigen schmelzen zu einer Perle. In einem Kolben erhitzt geben sie mehr oder weniger Wasser, welches durch einen Flusssäuregehalt sauer reagirt. Die lithionhaltigen Glimmer färben die Spitze der Löthrohrflamme purpurroth, wenn dies nicht durch zugleich vorhandenen beträchtlichen Natrongehalt verhindert wird.

Die 2axigen (klinorhombischen) Glimmer der Abtheilungen I und II sind die verbreitetsten. Sie bilden einen wesentlichen Gemengtheil des Granites, Gneuses, Glimmerschiefers u. s. w. und werden überhaupt in Gesteinen angetroffen, welche ausgeschiedenen Quarz enthalten. Dies steht mit ihrer chemischen Zusammensetzung — als höhere Silikate von RO in sich schliefsend — in Harmonie. Die lithionhaltigen Glimmer sind die seltneren unter den 2axigen; Lepidolith wird nur an wenigen Orten angetroffen. Die Glimmer der Abtheilungen III und IV, die kieselerdeärmeren, scheinen hauptsächlich nur in quarzarmen und quarzleeren krystallinischen Gesteinen vorzukommen. *Th. S.*

Glimmerschiefer (Micaschiste — Mica slate). Eine aus Glimmer und Quarz bestehende Gebirgsart, deren schiefrige Structur von der parallelen Anordnung der Blättchen und Lagen des Glimmers herrührt. Der Quarz ist gewöhnlich blofs in sehr untergeordneter Menge darin vorhanden, und nur selten trifft man Glimmerschiefer, dessen Hauptmasse aus Quarz besteht. Unter den accessorischen Gemengtheilen dieser Gebirgsart macht sich besonders Granat geltend; derselbe kommt so häufig und in solcher Verbreitung in dem Glimmerschiefer mancher Distrikte vor, dass es nicht unpassend seyn würde, den granatführenden Glimmerschiefer als eine eigene Gebirgsart zu betrachten. Andere accessorische Gemengtheile sind: Feldspath, Hornblende, Turmalin, Staurolith, Talk, Graphit, Cyanit, Andalusit u. s. w. Zwischen dem feldspathführenden Glimmerschiefer und dem Gneus lässt sich keine scharfe Grenze ziehen. — Der Glimmer des Glimmerschiefer dürfte wohl in den meisten Fällen optisch 2axiger (klinorhombischer) seyn, da es wahrscheinlich ist, dass bei einem grofsen Ueberschuss an freier Kieselerde vorzugsweise höhere Silikatstufen gebildet worden sind (s. Glimmer). Allerdings ist der den Glimmerschiefer so häufig begleitende Granat ein Drittel-Silikat, allein wir kennen kein Mineral, welches sich als ein Granat mit höherem Kieselerdegehalte betrachten liefse. — Die Geognosten der älteren Zeit (die Neptunisten) sahen die Parallelstruktur des Glimmers als eine Folge mechanischen Absatzes an; jetzt wird sie wohl ziemlich allgemein anderen, tiefer liegenden Ursachen zugeschrieben. Welche aber diese Ursachen seyen, darüber ist man noch wenig im Klaren. — Der Glimmerschiefer kommt in sehr vielen Gegenden vor und bildet nicht selten Uebergänge in Gneus, Talkschiefer und Hornblendeschiefer.

Th. S.

Globuli martialis s. Eisenweinstein. Bd. II. S. 796.

Globulin s. Blut. Bd. I. S. 883.

Glockengut (Glockenmetall) nennt man die bronçeartige Legirung, aus welcher die Glocken (der Kirchthürme, Uhren u. s. w.) gegossen werden. Gewöhnlich besteht dieselbe aus 100 Thln. Kupfer und 33—60 Thln. Zinn. Die Gongs und Tamtams der Chinesen sollen auf 100 Thle. Kupfer nur 25 Thle. Zinn enthalten, welcher Legirung — wenigstens bei einer gewissen Behandlung — man einen gröſseren Wohlklang zuschreibt. In den Glocken der in Paris verfertigten Wanduhren fand Berthier 72,00 Kupfer, 26,56 Zinn und 1,44 Eisen. Ob letzteres absichtlich in die Legirung gebracht oder nur zufällig (als Verunreinigung der anderen beiden Metalle) darin enthalten ist, bleibt dahingestellt; jedoch ist es wahrscheinlich, dass diese auf Sprödigkeit hinwirkende Beimischung den Glocken einen schärferen Klang ertheilt. Dass dies durch eine kleine Beimischung von Zink erreicht wird, ist ausgemacht. Die Glocken der kleinen Uhren (Repetiruhren u. s. w.) sind daher gewöhnlich zinkhaltig.

Manche ältere Glocken werden als silberhaltig bezeichnet, und die Chroniken weisen nach, dass beim Gusse die frommen Einwohner das Silber selbst oft in Masse in den Heerd geworfen haben. Die Oeffnung dieses Heerdes führte jedoch ohne Zweifel nicht zu dem schmelzenden Glockenmetall, denn bei der Untersuchung der als Silberglocken bekannten war es nicht möglich, Silber anzutreffen. Girardin untersuchte eine Glocke in Rouen, deren schöner Ton von ihrem hohen Silbergehalt herrühren sollte; er fand 72 Kupfer, 26 Zinn, 1,80 Zink, 1,20 Blei. Die Leichtflüssigkeit dieser Legirung erlaubt scharfen Abguss von Inschriften und Zierrathen. Die Form braucht nicht ganz vollkommen ausgetrocknet zu seyn; der Guss wird dadurch nicht gefahrvoll. Vergl. Bronze, Geschützmetall.

Md.

Glottalith (von Glotta, dem alten Namen des Flusses Clyde in Schottland und λιϑος, Stein) hat Thomson ein in der Nähe jenes Flusses vorkommendes zeolithartiges Mineral genannt, dessen Zusammensetzung annähernd durch die Formel $3\,CaO \,.\, 2\,SiO_3 + Al_2O_3 \,.\, SiO_3 + 9\,HO$ ausgedrückt wird. Es krystallisirt in regulären Oktaedern, an denen zuweilen Würfelflächen auftreten. Es ist farblos, stark durchscheinend und glasglänzend. Härte zwischen Kalkspath und Flussspath. Spec. Gew. = 2,18. Vor dem Löthrohre bläht es sich auf, schmilzt und verhält sich überhaupt wie ein Zeolith. Es fragt sich, ob nicht bei der Analyse desselben ein Gehalt an Alkali übersehen worden ist.

Th. S.

Glucinsäure, *acide glucique*, Kalizuckersäure. Formel der Säure in ihren Salzen: $C_8H_5O_5$ (Peligot, Mulder.)

Die Glucinsäure ist ein Zersetzungsproduct des Zuckers und bildet sich namentlich aus Traubenzucker, wenn man denselben der Einwirkung starker Basen aussetzt. 2 At. Traubenzucker = $C_{24}H_{24}O_{24}$ setzen sich dabei um in 3 At. Glucinsäure und 9 At. Wasser. Sie wurde auf diese Art zuerst von Persoz, durch Erhitzen des Traubenzuckers mit Barythydrat, dargestellt. Peligot erzeugte sie später durch Behandlung des Traubenzuckers mit Kalk, und nannte sie *acide kalisaccharique.* Mulder fand darauf, dass dieselbe Säure, welcher er den Namen Glucinsäure gab, sich auch bildet, wenn man Rohrzucker in der Wärme der Einwirkung einer verdünnten Säure aussetzt. Letztere wirkt dabei durch sogenannte Katalyse, und scheint den Rohrzucker zunächst in unkrystalli-

sirbaren Zucker (Fruchtzucker) umzuwandeln, welcher dann in Glucinsäure und Wasser zerfällt. Neben Glucinsäure entsteht in beiden Fällen noch eine andere Substanz von brauner Farbe, durch deren Bildung sich die Mischung dunkel färbt, und welche nach Mulder ein secundäres Product ist, entstanden durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf die Glucinsäure. Mulder nannte diese unten beschriebene Substanz Apoglucinsäure. Bei Behandlung des Zuckers mit Säuren erleidet nach ihm der gröfste Theil desselben (etwa $^5/_6$) die Zersetzung in Glucinsäure und Wasser, der übrige Theil wird indess auf abweichende Art zersetzt, und dadurch neben Ameisensäure noch andere in der sauren Flüssigkeit unlösliche braune Körper gebildet, über welche die Art. Humin, Ulmin und Zucker zu vergleichen sind. Die Menge dieser Producte ist um so geringer, je weniger hoch die Temperatur steigt, und je mehr der Zutritt der Luft gehindert ist, so dass, wenn das Kochen im Vacuum geschieht, blofs Glucinsäure entsteht, und die Mischung zur Syrupdicke eingekocht werden kann, ohne sich merklich zu färben. Ob die Glucinsäure nur aus Trauben- und Fruchtzucker, oder ob sie auch aus anderen Zuckerarten direct erzeugt werden kann, und ob sie ferner ohne Zusatz von Säure oder Alkali blofs durch anhaltendes Kochen einer Zuckerlösung gebildet wird, ist bis jetzt nicht ermittelt.

Um Glucinsäure darzustellen, wird nach Peligot eine Auflösung von Traubenzucker mit Kalkhydrat gesättigt, die Flüssigkeit filtrirt und 3 bis 4 Wochen lang, oder bis die alkalische Reaction verschwunden ist, in einem offenen Gefäfse stehen gelassen. Der mit noch unzersetztem Zucker verbundene Kalk wird dann durch hineingeleitetes Kohlensäuregas abgeschieden, und die filtrirte Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt. Dadurch entsteht im Anfange ein gefärbter Niederschlag, welcher die Apoglucinsäure enthält und für sich genommen wird. Der später entstehende weifse Niederschlag ist glucinsaures Bleioxyd. Er wird nach dem Auswaschen in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die filtrirte Flüssigkeit im Vacuum der Luftpumpe abgedampft.

Mit Anwendung von Barythydrat nach Persoz's Verfahren lässt sich die Säure in kürzerer Zeit und mit geringerem Verluste darstellen. Der Traubenzucker wird dazu mit krystallisirtem Barythydrat vermischt, und das Gemisch auf 100° erwärmt, wobei es sich in wenigen Augenblicken unter Aufblähen und Wärme-Entwickelung in glucinsauren Baryt verwandelt. Die Masse, die nur sehr wenig gefärbt ist, wird dann in Wasser aufgelöst und die Glucinsäure auf angegebene Art daraus abgeschieden.

Nach Mulder wird die Glucinsäure dargestellt, indem man Rohrzucker mit 3 Thln. Wasser und $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ Schwefelsäurehydrat in einem Kolben bei möglichster Vermeidung des Luftzutritts kocht, und das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit wieder ersetzt. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis sich kein Humin und Ulmin mehr abscheiden, dann diese abfiltrirt und die Flüssigkeit zur Entfernung der Schwefelsäure heifs mit Kreide gesättigt. Dadurch entstehen zugleich glucinsaure und apoglucinsaure Kalkerde, welche nebst etwas Gyps gelöst bleiben. Die filtrirte Flüssigkeit wird zur Syrupdicke abgedampft, und der Rückstand wieder in wenigem Wasser aufgelöst, wobei der Gyps gröfstentheils zurückbleibt. Die Lösung wird dann wieder abgedampft, und der syrupförmige Rückstand mit dem mehrfachen Volum Alkohol vermischt, worin

die glucinsaure Kalkerde nebst etwa noch vorhandenem Zucker sich auflösen, während die apoglucinsaure Kalkerde als bräunlicher flockiger Niederschlag ausgeschieden wird. Die filtrirte noch braun gefärbte Lösung wird durch thierische Kohle entfärbt, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, und daraus durch Zusatz von basisch essigsaurem Bleioxyd glucinsaures Bleioxyd ausgeschieden, aus welchem dann die Säure dargestellt wird.

Die Glucinsäure ist nicht krystallisirbar. Sie bildet nach dem Eintrocknen ihrer Lösung eine farblose oder gelbliche, harte und ganz amorphe Masse, die sich in Wasser und Alkohol leicht auflöst, einen sauren Geschmack besitzt und Lackmus röthet. Nach Peligot's Angaben zieht sie aus der Luft Wasser an und zerfliefst; Mulder fand dagegen, dass sie an der Luft vollkommen trocken bleibt. Wird ihre Lösung an der Luft gekocht, so färbt sie sich braun, indem die Glucinsäure in Apoglucinsäure übergeht. Durch Vermischen der Flüssigkeit mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure wird diese Umwandlung beschleunigt. Concentrirtere Säuren verwandeln sie in eine Art Humin. Durch Erhitzen wird sie unter Bildung saurer brenzlicher Producte zersetzt.

Die Salze der Glucinsäure sind noch wenig untersucht. Glucinsaure Kalkerde, neutrale, $C_8H_5O_5 . CaO$ nach Mulder, wird erhalten, indem man die Säure mit Kalk neutralisirt, und die klare Lösung mit Alkohol vermischt, welcher das Salz als eine gallertähnliche Masse ausfällt, die mit Alkohol gewaschen und in kohlensäurefreier Luft bei 100° getrocknet wird. Es enthält dann nach Mulder auf 2 At. Salz 1 At. Wasser und bildet eine amorphe, leicht zerreibliche, nicht zerfliefsliche Masse, die sich in Wasser leicht auflöst, aber in Alkohol fast ganz unlöslich ist. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, färbt es sich strohgelb, durch Bildung von Apoglucinsäure. Aufserdem wird es, namentlich in aufgelöster Form, durch die Kohlensäure der Luft zersetzt, indem ein Theil der Kalkerde als kohlensaures Salz abgeschieden und saure glucinsaure Kalkerde gebildet wird. Dieses Salz wird auch erhalten, wenn man die Glucinsäure mit kohlensaurem Kalk sättigt, welcher dabei blofs bis zur Bildung des sauren Salzes zersetzt wird. Es ist sowohl in Alkohl wie in Wasser leicht löslich und seine Lösung reagirt sauer. Wird dieselbe durch Abdampfen stark concentrirt und hingestellt, so scheidet sich das Salz allmälig in unvollkommenen nadelförmigen Krystallen daraus ab. — Glucinsaures Bleioxyd, basisches, $C_8H_5O_5 . 2 PbO$ nach Peligot, wird durch Fällung des Kalksalzes mit basisch essigsaurem Bleioxyd dargestellt. Es bildet einen weifsen Niederschlag, und wird durch die Kohlensäure der Luft zersetzt, weshalb es rasch und mit ausgekochtem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet werden muss. Neutrales essigsaures Bleioxyd bewirkt mit glucinsaurem Kalk keinen Niederschlag. — Durch salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul entstehen in einer Auflösung von glucinsaurem Kalk weifse Niederschläge, durch essigsaures Kupferoxyd wird dieselbe nicht gefällt.

Das Zersetzungsproduct der Glucinsäure durch Einwirkung der Luft, die Apoglucinsäure, kann nach Mulder rein dargestellt werden, indem man die apoglucinsaure Kalkerde, welche aus der mit Säure gekochten Zuckerlösung durch Alkohol gefällt wurde, durch Auflösen in wenig Wasser und Filtriren möglichst vom Gyps befreit, dann mit essigsaurem Bleioxyd fällt, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff

zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Die Apoglucinsäure bleibt dann als eine amorphe braune Masse zurück, die an der Luft nicht feucht wird und in Wasser leicht löslich ist. Von Alkohol wird sie wenig, von Aether gar nicht aufgelöst. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit blutrother Farbe. Mit Alkalien, Kalk- und Barytwasser bildet sie dunkelrothe Auflösungen, in denen durch Blei- und Silbersalze braune gallertähnliche Niederschläge entstehen, die beim Waschen mit Wasser sich allmälig auflösen. Nach dem Trocknen bei 120° besteht sie nach Mulder aus $C_{18}H_9O_8 . HO + aq$. Der Vorgang bei ihrer Bildung aus der Glucinsäure wurde bis jetzt nicht näher ermittelt. Ihr Kalksalz bildet eine braune amorphe, an der Luft trocken bleibende Masse, ist in Wasser leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch thierische Kohle vollständig abgeschieden, so dass die Flüssigkeit ihre Farbe verliert. Es hat, bei 130° getrocknet, nach Mulder die Formel $C_{18}H_9O_8 . CaO + aq$. Das Bleisalz besteht nach dem Trocknen bei 138° aus $C_{18}H_9O_8 . PbO$. *Schn.*

Glucose. Eine in Frankreich übliche Benennung für Trauben- und Fruchtzucker.

Glühen. Es ist bekannt, dass feste und tropfbar-flüssige Körper, in weit geringerem Maafse die Gase, wenn sie einem hinlänglich hohen Hitzgrade ausgesetzt werden, Licht zu entwickeln oder zu glühen beginnen. Den Punkt des anfangenden Glühens fester und tropfbar-flüssiger Körper setzte Newton auf 335° C., Davy auf 433°, Wedgwood auf 508°, Daniell auf 528° und Draper hat ihn neuerdings zu 525° bestimmt. Die Temperatur des anfangenden Glühens scheint für die verschiedensten Körper die nämliche zu seyn. Sie wurde für Platin, Kupfer, Antimon, Steinkohle, Blei und Eisen gleich gefunden; eine Ausnahme hiervon scheinen indessen viele, namentlich kalkhaltige Gesteine zu machen, gewöhnlicher Kalkstein und Marmor z. B. glühen etwas früher als Eisen, Flussspath schon bei einer Temperatur von 300°. Man hat das Leuchten in einer niedrigeren, als der eigentlichen Glühtemperatur, der Analogie nach Phosphorescenz genannt Nicht zu verwechseln ist hiermit das Leuchten des bononischen, sowie vieler anderer Leuchtsteine und vieler Edelsteine, welches bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch nur nach vorhergegangener Bestrahlung durch Sonnenlicht, eintritt. — Man hat die verschiedenen Grade der Glühhitze nach der Farbe unterschieden, welche der glühende Körper zeigt und kann mit Pouillet die folgenden Stufen annehmen. Anfangendes Glühen: 525°, — Dunkelroth 700°, — anfangendes Kirschroth 800°, — stärkeres Kirschroth 900°, — völliges Kirschroth 1000°, — dunkel gelbroth 1100°, — helles Glühen 1200°, — Weifsglühen 1300°, — starkes Weifsglühen 1400°, — blendendes Weifsglühen 1500 bis 1600°. Die Bedingungen eines intensiven Weifsglühens sind möglichst starke Erhitzung feuerbeständiger Körper von weifser Farbe. Diese Bedingungen sind im Drummond'schen Lichte, welches ein Cylinder von kaustischem Kalk in der Knallgasflamme liefert, am vollständigsten vereinigt. —

Eine nähere Untersuchung der Lichtstrahlen, welche glühende Körper aussenden, hat gezeigt, dass die am wenigsten brechbaren Strahlen zuerst, und bei steigender Temperatur immer mehr brechbare

Strahlen ausgesendet werden. — Sowohl die Menge des ausgestrahlten Lichtes, als die der ausgestrahlten Wärme, wächst in rascherem Verhältniss, als die Zunahme der Temperatur. Bei 525° ist die Lichtintensitat gleich Null, bei 1038° gleich 34, bei 1420° gleich 1234. — Die Intensität der ausgestrahlten Wärme nimmt von der gewöhnlichen Temperatur bis zu 540° um eben so viel zu, als von 540 bis zu 700°.

Manche zusammengesetzte Körper zeigen in höherer Temperatur plötzlich eine auffallende Art heftigen Erglühens, welches höchst wahrscheinlich auf einer Entbindung von Wärme in Folge der Umlagerung der Atome beruht. So z. B. das Chromoxydhydrat, welches bei langsamen Glühen sein Wasser allmälig abgiebt und dann unter plötzlicher Feuererscheinung seine lebhaft grüne Farbe annimmt. Aehnlich verhalten sich Zirkonerdehydrat, antimonsaure Metallsalze, kieselsaure Yttererde, Titansäure, Tantalsäure u. s. f. Z.

G l ü h l a m p e, *aphlogistic lamp*. Wenn man einen etwa nur $^1/_{100}$ Linie starken Platindraht zu einer Linie weiten Spirale von 8—10 Windungen biegt und an einem anderen dünnen Platindraht, den man in den Docht einer Spirituslampe steckt, so aufhängt, dass die Spirale sich nahe über dem Docht befindet, dann letzteren anzündet, und dadurch die Spirale erhitzt, worauf man durch momentanes Bedecken mit dem Deckel die Flamme auslöscht und den Deckel sogleich wieder entfernt, so fährt die Spirale fort zu glühen, so lange noch Alkohol verdampft. Statt der Platinspirale kann man auch eine mit Platinschwamm überzogene kleine hohle Glaskugel anwenden. Der Alkoholdampf wird durch den Einfluss des Platins zu rascher Oxydation veranlasst, und es bilden sich dabei sehr scharf riechende Producte, die sogenannte Lampensäure, ein Gemisch von Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure. Wendet man Aether statt Alkohol an, so findet wegen dessen rascherer Verdampfung ein noch lebhafteres Glühen Statt. Man hat hier und da diese Vorrichtung als Räucherlampen benutzt, indem man Gemische von Alkohol, zum Theil auch Aether mit wohlriechenden ätherischen Oelen zum Befeuchten des Dochtes und Verdampfen anwandte. Sie sind aber nicht in häufigen Gebrauch gekommen, weil sie durch die mit der Verdampfung des Wohlgeruches gleichzeitige Bildung von Aldehyd etc. in geschlossenen Räumen bald einen sehr lästigen Geruch und zum Husten reizende Dämpfe verbreiten. *V.*

G l ü h s p a n nennt man vorzugsweise die beim Glühen des Stabeisens sich bildende Oxyd-Oxydul-Kruste, welche beim Erkalten oder durch Hammerschläge leicht abfällt. Nach M o s a n d e r s Untersuchungen besteht diese Kruste zunächst dem Eisen hauptsächtich aus Eisenoxydul — etwa $6FeO + Fe_2O_3$—, zunächst der Oberfläche dagegen ihre Zusammensetzung mehr oder weniger der des gewöhnlichen Eisenoxydul ($FeO + Fe_2O_3$) nahe kommt. Bei sehr anhaltendem Glühen und gutem Luftzutritte verwandeln sich die äufsersten Lagen derselben nach und nach in reines Eisenoxyd. *Th. S.*

G l ü h w a c h s, *Cire a dorer*, *Gilders-wax* dient dazu, um vergoldeten Gegenständen eine hochröthliche lebhafte Farbe zu ertheilen. Die Zusammensetzung derselben ist nicht bei allen Fabrikanten dieselbe,

aber der Hauptsache nach ist es dennoch gleich wirksam. Eine erprobt gute Mischung ist folgende: 6 Thle. Wachs werden geschmolzen und dann nach und nach ein feingepulvertes und gesiebtes Gemenge aus 3 Thln. Grünspahn, 3 Thln. Zinkvitriol, $1\frac{1}{3}$ Thl. Kupferasche (gewöhnliches Kupferoxyd), $\frac{1}{2}$ Thl. Borax, 3 Thle. Eisenoxyd, 1 Thl. Eisenvitriol zugesetzt und durch Rühren gut gemengt, was man so lange fortsetzt, als es die erstarrende Masse gestattet, worauf man sie mit nassen Händen knetet und in kleine Stangen formt.

Soll ein vergoldetes Stück Bronze damit behandelt werden, so schmilzt man das Glühwachs in einem irdenen Gefäfse bei gelindem Feuer, trägt es möglichst gleichmäfsig mit einem Pinsel auf das erwärmte Metall und raucht das Wachs über einem Kohlenbecken ab unter fortwährendem Drehen des Arbeitsstückes, damit die aufgetragene Masse, so viel als thunlich, überall gleich vertheilt bleibe und das Metall nirgends frei zu liegen komme. Ist das Wachs abgebrannt, so taucht man das noch heifse Metall in Wasser und bürstet es mit Essig ab. Sollte die Farbe des Goldes nicht roth genug oder nicht ganz gleichförmig seyn, so muss die ganze Operation wiederholt werden, was bei stark vergoldeten Stücken fast immer nöthig ist; bei schwach vergoldeten dagegen hat man zu befürchten, dass die Vergoldung durch öftere Wiederholung jenes Processes stellenweise weggenommen wird. *V.*

Gluten, Glutin s. **Kleber**.

Glutenunterschwefelsäure siehe **Naphthalin-Schwefelsäuren**.

Glycerin. Glyceryloxydhydrat, Glycyloxydhydrat, Lipyloxyd in Verbindung mit Wasser, Oelsüfs, Oelzucker, *Principe doux des huiles.* Von Scheele entdeckt, von Chevreul zuerst, später von Pelouze genauer untersucht. Es entsteht aus dem in den natürlich vorkommenden Fetten mit den fetten Säuren verbundenen Lipyloxyd durch Aufnahme von Wasser im Abscheidungsmoment.

Formel: $C_6H_8O_6 = C_6H_7O_5 . HO$.

Zusammensetzung:

6 Aeq. Kohlenstoff	39,13
8 Aeq. Wasserstoff	8,69
6 Aeq. Sauerstoff	52,17
1 Aeq. Glycerin	100,00.

Das Glycerin wird bei der Verseifung der Fette erhalten; wenn die in denselben enthaltenen fetten Säuren sich mit auf dieselben einwirkenden Basen verbinden, so scheidet sich Lipyloxyd ab, von welchem sich 2 Aequivalente im Moment des Freiwerdens mit 4 Aeq. Wasser in der Weise verbinden, dass 3 Aeq. Wasserstoff und 3 Aeq. Sauerstoff mit in die Verbindung eingehen und nicht mehr ohne gänzliche Zerstörung derselben getrennt werden können, das vierte Aeq. Wasser aber als Hydratwasser hinzutritt; dieses Wasser kann zwar durch die Wärme nicht mehr abgeschieden, wohl aber durch Säuren vertreten werden.

Die Darstellung des Glycerins gelingt am leichtesten, wenn man Fett oder Oel mit überschüssiger feingeriebener Bleiglätte unter Zusatz von etwas Wasser und Ersatz des verdampfenden vollständig

verseift, in Bleipflaster verwandelt, wozu zweckmäfsig nicht weniger als 2 Thle. feingeriebene Bleiglätte auf 3 Thle. Fett oder Oel verwendet werden. Diese Operation kann man entweder unter Beobachtung der Bd. II. Seite 897 u. ff. angegebenen Vorsichtsmafsregeln ausführen oder noch bequemer und sicherer, wenn man das Oel in einem zinnernen oder verzinnnten Kessel durch umgebenden Dampf heizt, das Bleioxyd mit seinem halben Gewicht Wasser angerührt hinzusetzt und anfangs wenigstens alle viertel Stunde umrührt, damit sich die Bleiglätte nicht zu fest absetzt. Nach 5—6 Stunden findet dies schon weniger Statt, weil durch bereits eingetretene theilweise Pflasterbildung die Masse zähe zu werden anfängt. In zwei bis drei Tagen ist bei Anwendung feingeriebener nicht allzu kohlensäurehaltiger Glätte die Operation vollendet. Man giefst etwas Wasser nach, rührt damit die Masse recht tüchtig durch und lässt sie alsdann einige Zeit in der Wärme ruhig stehen, damit sich das Wasser, in dem sich das Glycerin gelöst befindet, möglichst vollständig abscheide. Man leitet alsdann durch die Glycerinlösung so lange Schwefelwasserstoff, bis alles Blei abgeschieden ist, filtrirt und verdunstet die Lösung im Wasserbade.

Verseift man Fett oder Oel mit Natronhydrat, scheidet durch Kochsalz die gebildete Seife ab, neutralisirt die unterstehende Flüssigkeit genau mit Salz- oder Schwefelsäure, verdunstet im Wasserbad zur Trockne, und zieht den Rückstand mit Alkohol von 0,833 spec. Gew. aus, so erhält man ebenfalls das Glycerin nach der Abdestillirung und Verdampfung des Alkohols im Wasserbade als gelben Syrup.

In den Stearinsäurefabriken kann man das Glycerin leicht als Nebenproduct erhalten. Bei der dort üblichen Verseifung der Fette mit Kalkmilch bleibt es nämlich in dem Wasser gelöst. Man verdunstet dasselbe bis zur Syrupsconsistenz, erhitzt in einer offenen Schale bis zu 120° — 125° C., löst den Rückstand in seinem 4fachen Gewicht absoluten Alkohols, lässt die Lösung sich in verschlossenen Gefäfsen klären, destillirt den Alkohol von der klar abgegossenen Lösung ab, löst den Rückstand in Wasser, digerirt mit feingeriebenem Bleioxyd, wodurch sich das basische Salz einer durch die Einwirkung der Luft auf das Glycerin sich bildenden Säure abscheidet, filtrirt, leitet Schwefelwasserstoff durch die Lösung, bis alles Blei ausgefällt ist und behandelt die nur noch schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit mit Thierkohle. Beim Verdampfen an der Luft färbt sich das Glycerin wieder etwas gelblich; soll dies vermieden werden, so muss das Verdampfen in einem gehörig luftleeren Raume neben Schwefelsäure stattfinden. Lange Zeit über Schwefelsäure im luftleeren Raume stehend, bildet das Glycerin einen farblosen, durchsichtigen, geruchlosen, zuckersüfs schmeckenden, dicken Syrup von 1,28 specifischem Gewicht. Es kann bis etwa 150° erwärmt werden, ohne sich zu zersetzen, und ohne sein Hydratwasser zu verlieren; dabei entwickelt sich ein nach Leim riechender Dampf, der sich als unverändertes Glycerin an darüber gehaltenen kalten Körpern condensirt. Bei noch höher gesteigerter Temperatur destillirt ein grofser Theil des Glycerins unverändert über, während ein anderer Theil zerstört wird, worauf plötzlich der Rückstand sich sehr stark aufbläst und reichliche Acroleinbildung (s. d., Supplement) stattfindet, während gleichzeitig Acrylsäure entsteht. Es ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, in Aether aber nicht löslich. Sehr viele Salze sind in dem Glycerin leicht löslich, meist aber durch Alkohol daraus fällbar.

In verschlossenen Gefäfsen erhält sich das reine Glycerin sowohl im möglichst entwässerten Zustande, als in wässeriger Lösung Jahre lang, ohne eine wesentliche Veränderung zu erleiden, nur färbt es sich, sowie beim Abdampfen an der Luft, braun, wobei sich eine höchst geringe Menge einer durch Bleioxydlösungen fällbaren Säure bildet. Mit Bleioxyd digerirt, entfärbt sich gelb gewordenes Glycerin fast vollständig. Wäscht man alsdann das überschüssige Bleioxyd mit Wasser ab, und behandelt es mit Schwefelwasserstoff, so löst sich ein gelber Körper auf, der theilweise in Alkohol löslich ist. Er ist nicht näher untersucht, könnte aber wohl mit de Jongh's Gaduin identisch seyn.

Das Glycerin verbindet sich, gleich wie Zucker, mit den Salzbasen und löst Kupferoxyd mit grüner Farbe. Die Hydrate der Kalk-, Baryt- und Strontianerde bilden damit Verbindungen, die durch Kohlensäure nicht zersetzt, wohl aber durch Alkohol aus der Lösung abgeschieden werden können. Sie sind jedoch nicht weiter untersucht.

Wird Glycerin mit Kalihydrat oder Natronkalk im Ueberschuss vorsichtig erhitzt, bis die Masse wieder weifs geworden, dann dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und destillirt, so geht Ameisensäure, Essigsäure und meist noch etwas unzerlegtes Acrolein über. Es entsteht dabei wahrscheinlich zuerst Acrolein, dann Acrylsäure und aus dieser Ameisen- und Essigsäure.

Mit seinem 6—8fachen Gewichte an Platinschwarz gemengt und rasch in eine mit Sauerstoff gefüllte Glocke gebracht, absorbirt, nach Döbereiner, das möglichst entwässerte Glycerin eine sehr bedeutende Quantität des Gases; es entwickelt sich viel Kohlensäure, und wenn man nach 6—8 Stunden das Platinschwarz mit Wasser auswäscht und die Lösung verdampft, so bleibt ein saurer syrupartiger Rückstand, der beim Erwärmen reducirend auf salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul wirkt, und den Döbereiner für eine neue Säure hält. Redtenbacher vermuthet, dass es mit Acryl-, Ameisen- und Essigsäure gemengtes Glycerin sey; lässt man das Glycerin 6—8 Tage mit dem Platinschwarz in hinreichendem Sauerstoffgas stehen, so wird es vollständig in Kohlensäure und Wasser zerlegt.

Redtenbacher hat ferner nachgewiesen, dass, wenn man eine wässerige Lösung von Glycerin mit Hefe versetzt und mehrere Monate bei einer Temperatur zwischen 30—40^0 stehen lässt, die Flüssigkeit nach einiger Zeit sauer zu reagiren, und eine schwache Gasentwicklung einzutreten beginnt, wobei die Hefe allmälig obenauf kommt und schimmelt. Man sättigt die freie Säure von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron und ersetzt das verdampfte Wasser. Wenn nach längerer Zeit keine Säurebildung mehr stattfindet, filtrirt und dampft man ab. Die gelbe Salzmasse riecht dem Sauerkraut ähnlich; man zerlegt sie durch verdünnte Schwefelsäure und erhitzt in einer Retorte, wobei ein milchiges Destillat übergeht, auf dem einige Oeltröpfchen schwimmen. Auf Zusatz von etwas Wasser wird es vollkommen klar, riecht wie das Salz, nur etwas stärker. Es wird mit Ammoniak gesättigt und mit salpetersaurem Silber versetzt, wodurch ein weifser Niederschlag entsteht. Ein kleiner Theil des Silbers wird durch etwas vorhandene Ameisensäure reducirt; man erhitzt und filtrirt kochend, beim Erkalten scheidet sich alsdann metacetonsaures Silberoxyd in kleinen, weifsen, harten, körnigen Krystallen ab.

Chlorgas wirkt auf Glycerin nur sehr langsam ein; wird aber eine geringe Menge davon in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche Monate lang

stehen gelassen, so nimmt es Chlor auf und Salzsäure bildet sich. Setzt man nachher zu dem Syrup ein wenig Wasser, so scheiden sich weifse Flocken von ätherartigem unangenehmem Geruch ab, die anfangs sauer, dann bitter und widrig zusammenziehend schmecken, und von Alkohol leicht gelöst werden, und deren Zusammensetzung die Formel $C_{12}\ H_{11}\ Cl_3\ O_{10}$ ausdrücken soll (Pelouze).

Brom verbindet sich mit dem Glycerin unter Wärmeentwickelung; setzt man soviel Brom hinzu, als sich lösen kann und dann etwas Wasser, so scheidet sich ein ölartiger Körper ab, der angenehm ätherartig riecht, das darüberstehende Wasser enthält viel Bromwasserstoffsäure. Die Formel $C_{12}H_{11}Br_3O_{10}$ entspricht der Zusammensetzung dieser öligen Substanz. Wird dieselbe mit Alkali behandelt, so entsteht ein Alkalimetall-Bromür und das Salz einer neuen nicht näher untersuchten Säure (Pelouze).

Jod löst sich in beträchtlicher Menge in dem Glycerin, scheint es aber nicht zu zersetzen.

Salpetersäure zerlegt es unter Stickoxydgas und Kohlensäureentwickelung und hinterlässt nur Oxalsäure.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure und zweifach chromsauren Kali oder Braunstein bildet sich aus dem Glycerin neben entweichender Kohlensäure eine grofse Menge von Ameisensäure. Mit concentrirter Schwefelsäure, verglaster Phosphorsäure, völlig trockener Weinsäure und fatiscirter Traubensäure verbindet es sich zu gepaarten Säuren.

V.

Glycerinphosphorsäure, saures phosphorsaures Glyceryloxyd, entdeckt von Pelouze. Formel: $C_6\ H_7\ O_5,\ PO_5\ .\ 2\ HO$. Zeichen $Gly, PO_5\ .\ 2\ HO$. Nach Gobley kommt sie, an Natron und Ammoniak gebunden, fertig gebildet im Eigelb vor. Sie entsteht, wenn bei 130° getrocknetes Glycerin mit feinem Pulver von verglaster Phosphorsäure gemengt wird. Es findet bei dieser Lösung der Säure in dem Glycerin eine beträchtliche Wärmeentwickelung Statt, die 100° übersteigen kann, wenn 1 oder einige Unzen angewandt werden. Nach einiger Zeit verdünnt man die Lösung mit Wasser, setzt kohlensauren Baryt hinzu, so lange Kohlensäure entwickelt wird, und vollendet die Sättigung genau durch Eintröpfeln von Barythydratlösung. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann zur schwachen Syrupconsistenz abgedampft und das Salz durch Zusatz von Alkohol ausgefällt, der etwa noch vorhandenes freies Glycerin löst. Das mit Alkohol ausgewaschene Salz löst man in Wasser und fällt den Baryt genau durch verdünnte Schwefelsäure. Die in Lösung rein zurückbleibende Glycerinphosphorsäure lässt sich bei gelinder Wärme und zuletzt im luftleeren Raume bis zur Syrupconsistenz concentriren, aber nicht krystallisirt erhalten; bei weiterem Verdampfen selbst in gelinder Wärme wird sie in Glycerin und Phosphorsäure zerlegt. Sie ist sehr leicht in Alkohol und Wasser löslich, schmeckt rein sauer.

Versetzt man die concentrirte Lösung des Barytsalzes mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so erhält man einen sehr schwerlöslichen Niederschlag von glycerinphosphorsaurem Bleioxyd, den man nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt und daraus durch Abdampfen die reine Säure darstellt.

V.

Glycerinphosphorsaure Salze. Die meisten Salze sind in Wasser leicht löslich, aber schwer oder nicht löslich in Alkohol, so dass sie durch letzteren aus ihren wässerigen Lösungen gefällt werden

können. Man stellt sie dar durch Sättigen der Säure mit den basischen Oxyden oder durch Fällung des Barytsalzes durch schwefelsaure Salze. Ihre Zusammensetzung wird, soweit dieselben bekannt sind, durch die allgemeine Formel $2\,RO\,.\,Gly, PO_5$ ausgedrückt.

Glycerinphosphorsaurer Baryt, $2\,BaO\,.\,Gly, PO_5$. Durch Neutralisation des rohen Gemisches von wasserfreier Phosphorsäure und Glycerin mit kohlensaurem Baryt und Fällung der filtrirten und concentrirten Lösung durch Alkohol leicht zu erhalten. Nach dem Glühen und Befeuchten mit Salpetersäure und wiedelholtem Glühen hinterlässt es 73 Proc. phosphorsauren Baryt ($2\,BaO\,.\,PO_5$).

Glycerinphosphorsaures Bleioxyd, $2\,PbO\,.\,Gly, PO_5$ kann aus den concentrirten Lösungen des Baryt- oder Kalksalzes durch essigsaures Bleioxyd gefällt werden. Es ist in Wasser nur wenig löslich und enthält Wasser, was bei 120⁰ daraus noch nicht vollständig weggeht. Deshalb erhielt Pelouze bei dem Versuche auch nur 77,5 Proc. phosphorsaures Bleioxyd ($2\,PbO\,.\,PO_5$) während 80 Proc. hätten gefunden werden müssen.

Glycerinphosphorsaurer Kalk, $2\,CaO\,.\,Gly, PO_5$. Ebenfalls durch Neutralisation der Säure zu erhalten. Verdampft man die Lösung an der Luft, so entsteht ein amorphes Salz; verdampft man sie aber unter fortwährendem Sieden, so erhält man es in feinen Krystallschuppen. Es rührt dies daher, dass das Salz in siedendem Wasser weit weniger löslich ist, als in kaltem. Eine kalt gesättigte Lösung derselben setzt beim Erhitzen Krystallschuppen ab, die sich beim Erkalten wieder auflösen; wird aber siedend filtrirt, oder das meiste Wasser verdampft, so bleiben sie ungelöst zurück. Es hinterlässt nach dem Glühen 60,6 Proc. phosphorsaurem Kalk.

Wird die Lösung des Salzes mit Kalihydrat versetzt und erhitzt, so bildet sich eine Verbindung von phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurem Kali ($3\,CaO\,.\,PO_5 + 2\,KO\,.\,PO_5$), und freies Glycerin kann durch Alkohol aus dem Salzgemisch ausgezogen werden. *V.*

Glycerinschwefelsäure, saures schwefelsaures Glycerin, entdeckt von Pelouze. Formel: $C_6\,H_7\,O_5, 2\,SO_3\,.\,HO$. Zeichen: $Gly, SO_3 + SO_3\,.\,HO$.

Man erhält diese Säure durch Vermischen von 1 Thl. bei 130⁰ getrocknetem Glycerin mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, wobei sich die Masse sehr erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und sättigt mit gepulverter Kreide. Glycerinschwefelsaure Kalkerde bleibt dann gelöst, und der meiste Gyps scheidet sich ab. Man verdunstet im Wasserbade, wo sich noch etwas Gyps absetzt und bringt die klare Lösung bis zur Syrupsconsistenz. An einem kühlen Orte krystallisirt das Kalksalz allmälig. Die Krystalle werden in Wasser gelöst, durch Oxalsäure der Kalk genau ausgefällt und die in der Lösung gebliebene Glycerinschwefelsäure unter der Luftpumpe bis zu einem bestimmten Grade concentrirt. Selbst bei 0⁰ beginnt sie sich bei einer gewissen Concentration in Glycerin und wasserhaltige Schwefelsäure zu zerlegen.

Sie ist eine farblose, sehr sauer schmeckende, die Barytsalze nicht fällende Flüssigkeit; aus den kohlensauren Salzen treibt sie die Kohlensäure mit Leichtigkeit aus. *V.*

Glycerinschwefelsaure Salze. Ihre Zusammensetzung wird durch die allgemeine Formel Gly, $SO_3 + RO . SO_3$ ausgedrückt; sie sind meist in Wasser sehr leicht löslich, besitzen einen bitteren Geschmack, und zerfallen, wenn ihre Lösung mit freien basischen Hydraten oder manchen kohlensauren Basen gekocht werden, in freies Glycerin und gewöhnlich schwefelsaures Salz. Dampft man dann im Wasserbade zur Trockne ab, so kann man nachher das Glycerin durch Alkohol ausziehen. Das Kalksalz kann im trocknen Zustande bis 140° erhitzt werden, ohne sich zu zerlegen, bei höherer Temperatur liefert es unter beträchtlichem Schäumen Acrolein, schweflige Säure und es bleibt ein kohlenhaltiger Rückstand. Dies Salz, so wie der glycerinphosphorsaure Kalk dienen am vortheilhaftesten zur Darstellung des Acroleins. *V.*

Glycerintraubensäure. Formel: $C_6H_7O_5, C_4H_2O_5 + HO . C_4H_2O_5$. Zeichen Gly,$\overline{Uv}$ + HO.$\overline{Uv}$, entdeckt von Berzelius. Man erhält diese Säure durch Vermengen von bei 130° getrocknetem Glycerin mit völlig fatiscirter Traubensäure und Erwärmen des Gemenges bis zu 150°. Dabei löst sich die Säure unter Entwickelung von Wasserdampf zu einer braungelben zähen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten durchsichtig und so weich bleibt, dass sie von dem Nagel Eindrücke annimmt, sich im erwärmten Zustande in lange Fäden ziehen lässt, schwach sauer schmeckt, an der Luft feucht wird und zu einem dicken Syrup zerfliefst; sie ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich. Wird die Säure mit viel Wasser übergossen oder damit erwärmt, so zersetzt sie sich partiell in freies Glycerin und freie Säure. Verdunstet man aber das Wasser wieder und erhitzt zuletzt bis zu 150°, so stellt sich die Verbindung wieder her. Sie treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien leicht aus. *V.*

Glycerintraubensaure Salze. Die Glycerintraubensäure bildet mit den Alkalien gummiartige, in Wasser leicht, in Alkohol gar nicht lösliche Salze, welche geschmacklos sind. Die wässerigen Lösungen der Salze zersetzen sich in viel Wasser namentlich beim Abdampfen ähnlich wie die freie Säure. Das Kalksalz, welches entsteht, wenn die freie Säure mit kohlensaurem Kalk gesättigt wird, wobei sich stets auch etwas traubensaurer Kalk bildet und auskrystallisirt, wird durch Zusatz von Alkohol als käsiges Magma gefällt; es ist der Formel CaO.$\overline{Uv}$ + Gly,$\overline{Uv}$ + 3 aq. entsprechend zusammengesetzt. Das Wasser fängt erst bei einer Temperatur wegzugehen an, bei der das Salz zerlegt wird. Kalkhydrat zerlegt in der Wärme oder bei längerem Stehen die Lösung des Kalksalzes vollständig in freies Glycerin und traubensauren Kalk. *V.*

Glycerinweinsäure, von Berzelius entdeckt. Formel: $C_6H_7O_5, C_4H_2O_5 + HO . C_4H_2O_5$. Zeichen: Gly, $\bar{T}$ + HO . $\bar{T}$. Wird ganz auf dieselbe Weise erhalten, wie die Glycerintraubensäure, und ist dieser auch in jeder Beziehung höchst ähnlich, so dass alles bei der vorhergehenden Gesagte auch für diese gilt. Das Kalksalz wird durch Alkohol mit seiner Lösung oft als durchsichtiges Magma gefällt. *V.*

Glyceroxyd syn. mit Metaceton.

Glycersäure syn. mit Metacetonsäure.

Glyceryl, hypothetisches Radikal des Glycerins.

Glyceryloxydhydrat s. Glycerin.

Glycinerde s. Beryllerde. Bd. I. S. 766.

Glycion syn. mit Glycyrhizin.

Glycium syn. mit Beryllium.

Glycocoll. (Leimzucker, Leimsüfs); von Braconnot[1]) 1819 entdeckt. Formel: $C_4H_5NO_4 = C_4H_4NO_3 . HO$. Zeichen der wasserfreien Verbindung = Gl.

Zusammensetzung nach Dessaignes, Horsford, Laurent und Mulder:

4 Aeq.	Kohlenstoff	300,0	32,00
5 »	Wasserstoff	62,5	6,67
1 »	Stickstoff	175,0	18,67
4 »	Sauerstoff	400,0	42,66
1 Aeq.	Glycocoll	937,5	100,00

Aequivalent der wasserfreien Verbindung = 825.

Das Glycocoll erzeugt sich durch Einwirkung der Schwefelsäure oder, wie Mulder zuerst beobachtete, der Alkalien auf Leim oder leimgebenden Gewebe (Collagen). 1 Thl. Leim wird mit 2 Thln. englischer Schwefelsäure übergossen und nach 24 Stunden mit 8 Thln. Wasser vermischt; die Flüssigkeit wird 5 Stunden lang gekocht, die Säure durch gepulverte Kreide neutralisirt, der Gyps durch Filtration abgeschieden und das Filtrat abgedampft. Der Rückstand wird mit Weingeist erschöpft, welcher Gyps und Ammoniaksalze nebst organischen Stoffen zurücklässt; beim Verdampfen des Alkohols krystallisirt zuerst das Glycocoll und sodann Leucin heraus. Durch wiederholte Krystallisation wird jenes gereinigt, und endlich durch etwas gereinigte Thierkohle völlig entfärbt. Ganz ähnlich ist die Darstellung mittelst Alkalien. Der Leim wird so lange mit Kalilauge gekocht, als sich noch Ammoniak entwickelt. Die Flüssigkeit wird sodann mit Schwefelsäure neutralisirt, eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und wie angegeben verfahren. Bei Anwendung der Schwefelsäure bildet sich eine gröfsere Menge Leucin, bei der des Kalis mehr Glycocoll. Am leichtesten erhält man jedoch das Glycocoll im völlig reinen Zustande durch Zerlegung der Hippursäure vermittelst starker Säuren. Dessaignes, welcher dieses merkwürdige Zerfallen der Hippursäure in Benzoesäure und Glycocoll unter Aufnahme der Elemente des Wassers entdeckte, klärte dadurch die Constitution jener zusammengesetzten Säuren wesentlich auf[2]). Später fand Strecker[3]), dass sich das Glycocoll bei der Zerlegung der Cholsäure durch Alkalien, unter Eintreten von 2 Aeq. Wasser, neben der Cholansäure bilde. Eben so erzeugt sich durch Einwirkung von Säuren auf Cholsäure Glycocoll neben Choloïdinsäure, wobei nur 2 Aeq. Wasser aufgenommen werden.

Man wendet am besten, nach Horsford's Erfahrungen[4]), 3—4

[1]) Gilb. Ann. LXX. S. 389.
[2]) Erdm. Journ. XXXVII. S. 244.
[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXVII. S. 16.
[4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. LX. S. 12.

Unzen Hippursäure an, welche man in einen Kolben von 1 Litre Capacität mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, 12—16 Unzen, übergiefst und bis zur völligen Lösung erwärmt. Nach einer halben Stunde fortgesetzten Erwärmens bringt man Wasser zur Lösung; Benzoesäure scheidet sich dann in öligen Tropfen, die krystallinisch erstarren, aus, und im Wasser bleibt eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure mit dem Glycocoll gelöst. Die Flüssigkeit wird mit der ausgeschiedenen Benzoesäure auf ein Filtrum gebracht und so lange ausgewaschen, als noch das Waschwasser sauer schmeckt. Die durchgehenden Flüssigkeiten werden eingekocht, wodurch Benzoesäure und Chlorwasserstoffsäure sich verflüchtigen; ist die Masse zur Trockne gekommen, so wird von Neuem Wasser hinzugefügt, und dieses einige Male wiederholt. Die Flüssigkeit wird nun mit Ammoniak etwas übersättigt, sodann mit Alkohol vermischt, wodurch ein weifser Niederschlag von Glycocoll entsteht, welcher aus sehr kleinen Krystallblättchen gebildet ist. Nach längerer Zeit, während welcher sich noch Krystalle absetzen, bringt man diese auf ein Filter und wäscht sie mit absolutem Alkohol aus, so lange noch salpetersaures Silberoxyd die Gegenwart von Chlor anzeigt.

Das so erhaltene Glycocoll hält 1 Aeq. Wasser chemisch gebunden, und ist als das Hydrat zu betrachten; mit Bleioxyd gemengt und bis auf 110° erhitzt, verliert die krystallisirte Verbindung 12 Proc. Wasser, oder 1 Aeq. (Mulder); sie besitzt einen süfsen Geschmack, der ihm den früheren, unpassenden Namen Leimzucker verschaffte. Mit den Zuckerarten hat es weder in der Zusammensetzung eine Aehnlichkeit, noch ist es gährungsfähig, und endlich besitzt es keine Reaction auf den polarisirten Lichtstrahl [1]). Das Glycocoll ist ohne Wirkung auf die Reagenzpapiere, löst sich in 4,24—4,35 kaltem Wasser, leichter in heifsem als kaltem Weingeist, und ist fast unlöslich in Aether und absolutem Alkohol. — Mit concentrirtem kaustischen Kali erhitzt, entwickelt das Glycocoll Ammoniak und nimmt dabei eine prachtvolle feuerrothe Farbe an, welche beim fortgesetzten Erhitzen verschwindet. Barythydrat und Bleioxyd bringen dieselbe Reaction hervor. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd verhindert es, wie eine so grofse Anzahl organischer Verbindungen, die Fällung des Oxyds durch Kali; die Flüssigkeit wird vielmehr dadurch tiefblau gefärbt. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird zu metallischem Quecksilber reducirt.

Durch Verdunsten einer wässerigen oder weingeistigen Lösung erhält man Krystalle, welche zum monoklinometrischen System gehören, von der Combination:

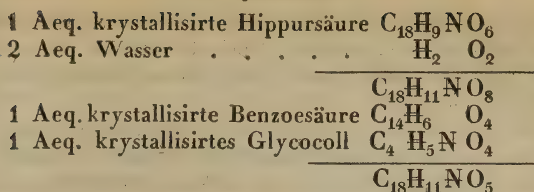
$$\infty P \,.\, {}_0P + P \,.\, \infty P \infty$$

Die spitzen Winkel ∞ P, durch welche die Orthodiagonale geht, betragen 66¼°.

Das Glycocoll verbindet sich, wie der Harnstoff, mit Säuren, Basen und Salzen, so dass es nicht streng als eine organische Basis betrachtet werden darf. Die Verbindungen mit den stärkeren Säuren können erhalten werden, indem man Hippursäure mit den freien Säuren kocht; die Benzoesäure scheidet sich ab, und das Glycocoll bleibt mit den Säuren vereinigt. Dabei werden 2 Aequivalente Wasser aufgenommen.

---

[1]) Ventzke. Erdm. Journ. XXV. S. 83.



1 Aeq. krystallisirte Hippursäure	$C_{18}H_9NO_6$
2 Aeq. Wasser	$H_2\ O_2$
	$C_{18}H_{11}NO_8$
1 Aeq. krystallisirte Benzoesäure	$C_{14}H_6\ O_4$
1 Aeq. krystallisirtes Glycocoll	$C_4H_5NO_4$
	$C_{18}H_{11}NO_5$

Bei der Verbindung mit den Säuren nimmt das Glycocoll dann meistens noch Wasser auf.

Die essigsaure Verbindung, $Gl\,HO + HO\,.\,\bar{A} + HO$, erhält man durch Auflösen von Glycocoll in Essigsäure und tropfenweisem Zufügen von Alkohol, bis die Lösung sich trübt; bei fortschreitender Krystallisation wird der Zusatz von Alkohol vermehrt.

Ebenso erhält man durch Weinsäure und Palmitinsäure unmittelbar die entsprechenden Salze. Die Versuche, aus Benzoesäure und Glycocoll die Hippursäure zu regeniren, misslangen bis jetzt, was sich daraus erklärt, dass beide Verbindungen im krystallisirten Zustande, in welchem sie angewendet werden müssen, zwei Aeq. Wasser mehr einschliefsen, als die Hippursäure. Die salpetersaure Verbindung s. u.

Die Verbindungen mit den schwächeren Säuren werden durch unmittelbares Zusammenbringen des in Wasser gelösten Glycocolls und der Säuren erzeugt; ebenso können auch die starken Säuren mit demselben verbunden werden. Die auf diese Weise dargestellten Salze sind bei einer und derselben Säure oft sehr zahlreich und unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung von einander durch verschiedene Mengen der Basis oder des Wassers, welches sie aufgenommen haben.

Mit der Chlorwasserstoffsäure vereinigt sich das Glycocoll bei Zerlegung der Hippursäure durch jene Säure zu $Gl\,HO + HCl$. Die Verbindung bildet lange, durchsichtige Prismen von starkem Glanze, welche an der Luft Wasser anziehen und zerfliefsen, aber über Schwefelsäure sich lange Zeit unverändert erhalten. Sie schmecken schwach sauer und zusammenziehend, lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in absolutem Alkohol. — Setzt man Chlorwasserstoffsäure zu einer kalten, wässerigen concentrirten Glycocolllösung und fügt sodann Alkohol hinzu, so setzen sich nach und nach grofse, regelmäfsige, durchsichtige Krystalle ab, welche angenehm sauer-süfs schmecken und Lackmus röthen. Sie bestehen aus $2\,Gl + HCl + HO$. Durch Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure erhält man Krystalle, welche rhombische Prismen von 93° und 87° darstellen. Sie sind luftbeständig. Durch Vermischen der wässerigen Lösungen, oder durch Hinüberleiten von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure über erwärmtes Glycocoll bekommt man im letzteren Falle unter Wasserausscheidung verschiedene Verbindungen, welche zusammengesetzt sind nach: $2(Gl\,HO) + HCl$; $3\,Gl + 2\,HCl + 2\,HO$; $3\,Gl + 2\,HCl + HO$. Diese Verschiedenheiten werden wahrscheinlich zum Theil durch die verschiedenen Temperaturgrade hervorgerufen, bei denen die Krystallisation stattfindet. — Mit Schwefelsäure bildet das Glycocoll ebenfalls zahlreiche Verbindungen; Horsford erhielt eine wasserfreie: Gl, SO_3 [1]), in langen dünnen Prismen mit gera-

[1]) Bei der Analyse wurden jedoch 1,8 Proc. Wasserstoff mehr gefunden, als der Berechnung nach hätte erhalten werden müssen, wodurch die Formel noch unsicherer erscheint.

den Endflächen anschliefsende, indem er die alkoholische Lösung langsam mit Schwefelsäure vermischte. Durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Schwefelsäure scheint sich die wasserhaltige Verbindung: $Gl, SO_3 + HO$ zu erzeugen.

Aus einer mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung des Glycocolls, mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt, krystallisiren nach 24 Stunden rechtwinklige Prismen, deren Form selbst ein grofser Ueberschuss von Schwefelsäure nicht ändert; sie schmecken und reagiren sauer und verändern sich nicht an der Luft. Sie bestehen aus $3\,(Gl\,HO) + 2\,(HO\,.\,SO_3)$; durch Verschiedenheit der Concentration oder der Temperatur entstehen aufser diesen Salzen noch $3\,Gl,\,2\,SO_3 + HO$, und $3\,(Gl\,HO),\,2\,SO_3 + HO$.

Die Verbindung mit der Oxalsäure: $Gl, C_2O_3 + HO$, welche wawellitartig krystallisirt, erhält man durch Kochen der Hippursäure mit freier Oxalsäure; sie wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol ausgeschieden.

Unter den Verbindungen mit Basen sind wenige, welche sich so charakteristisch verhalten, wie die mit den Säuren. In verdünnter Kalilauge löst sich das Glycocoll und erstarrt sodann beim Abdampfen im Wasserbade zu langen, feinen Nadeln, welche beide Bestandtheile enthalten. Sie zerfliefsen leicht an der Luft und reagiren stark alkalisch. Ebenso vereinigt sich das Glycocoll unmittelbar mit Barythydrat. Die Verbindung mit Kupferoxyd wird dargestellt durch Kochen von Glycocolllösung mit Kupferoxydhydrat. Die Flüssigkeit wird heifs filtrirt und erstarrt beim Erkalten zu einem Gewebe von prächtig blauen Nadeln. Aus einer concentrirten wässerigen Lösung fällt absoluter Alkohol die ganze Menge der Verbindung. Auch durch Vermischen einer Lösung von Glycocoll mit schwefelsaurem Kupferoxyd, Kali und Hinzufügung von Alkohol kann das Salz dargestellt werden. Es ist sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; durch Kohlensäure wird es nicht zerlegt. Bei $100^0 - 120^0$ getrocknet verliert es ein Aeq. Wasser und besteht dann aus $C_4H_4NO_3\,.\,CuO$. Im krystallisirten, wasserhaltigen Zustande enthält es 7,8 % Wasser und 34,6 % Kupferoxyd.

Die Verbindung mit Bleioxyd, dargestellt durch Kochen von Glycocoll-Lösung mit Bleioxyd und Abdampfen der Flüssigkeit, oder Hinzufügen von Alkohol erscheint in schönen farblosen, dem Quecksilbercyanid nicht unähnlichen Nadeln. Sie werden durch die Kohlensäure zerlegt und bestehen aus $C_4H_4NO_3\,.\,PbO + HO$. Bei 120^0 hat die Verbindung ihr Krystallwasser verloren.

Mit Silberoxyd vereinigt sich das Glycocoll sehr leicht, jedoch ist es schwierig, die Verbindung von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Beim Kochen mit Silberoxyd, Filtriren und Trocknen der zahlreich gebildeten Krystalle, bei 110^0, fand Boussingault die Zusammensetzung der Formel $C_4H_4NO_3\,.\,AgO$ entsprechend. — Endlich verbindet sich das Glycocoll auch mit einer grofsen Anzahl von Salzen. Sie entstehen durch unmittelbares Zusammenbringen der Lösungen derselben mit der des Glycocolls und Abdampfen der Flüssigkeiten. Es sind auf diese Weise hervorgebracht worden die der alkalischen Chloride: $Gl + KCl$, welches in feinen an der Luft zerfliefsenden Nadeln krystallisirt, die Verbindung des Chlornatriums, und die des Chlorbaryums $Gl + BaCl + 2HO$, welche in schönen Krystallen des rhombischen Systems, von der Combination $\infty P\,.\,P\infty\,.\,\infty P\infty$ anschiefst. Sie sind in Was-

ser leicht, nicht in Alkohol löslich und luftbeständig. Mit Platinchlorid bildet das Glycocoll eine in kirschrothen Krystallen anschiefsende Verbindung. Sie besteht aus $Gl + PtCl_2 + 2\,HO$, und verwittert an der Luft. Ebenso entsteht mit Zinnchlorid eine krystallisirbare Verbindung. Mit chlorwasserstoffsaurem Berberin bildet das Glycocoll schön orange gefärbte, feine nadelförmige Krystalle $C_4H_4NO_3 + C_{42}H_{18}NO_9 . HCl$. Mit saurem schwefelsauren Kali erzeugt es ein schwefelsaures Doppelsalz in durchscheinenden prismatischen Krystallen; ebenso bildet sich eine Verbindung mit saurem chromsauren Kali und mit harnsaurem Ammoniak $Gl\bar{U} + NH_4O . \bar{U}$. Die Verbindungen mit den salpetersauren Salzen kann man betrachten als solche der Glycocollsalpetersäure, oder als Verbindungen des Glycocolls mit den salpetersauren Salzen.

Braconnot hatte bereits beobachtet, dass die Salpetersäure das Glycocoll sowohl in der Wärme, als in der Kälte ganz unverändert auflöse, und beim Eindampfen Krystalle liefere. Diese bilden sich oft erst in dem Augenblicke, wenn die concentrirte Flüssigkeit geschüttelt wird, und erzeugen sodann, von einem Punkte ausgehend, schnell zahlreiche Nadeln, welche die ganze Flüssigkeit einschliefsen; bei langsamem Abdampfen und Krystallisiren bilden sich durchsichtige tafelförmige Krystalle, dem monoklinometrischen Systeme angehörend. Dessaignes erhielt die Verbindung unmittelbar durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Hippursäure. Die sehr sauer und zugleich süfs schmeckenden Krystalle werden an der Luft nicht feucht, sie bestehen aus $C_4H_4NO_3$, $HO + HO . NO_5$. Die Krystalle verlieren, im trockenen Luftstrom oder im luftleeren Raume lange Zeit bei 110° erhitzt, 4½ Procent an Gewicht, doch unter gleichzeitig eintretender schwacher Bräunung (Boussingault); ein Aeq. Wasser würde 6,7 Procent betragen.

Man hat die salpetersaure Verbindung, ehe man die des Glycocolls mit anderen Säuren kannte, für eine gepaarte Säure angesehen, und sie als Leimzuckersalpetersäure betrachtet. Boussingault, der sie auf eben diese Weise betrachtete, machte bereits eine Erfahrung, welche zeigt, dass man ihre Salze nur ansehen darf als Verbindungen des Glycocolls mit salpetersauren Salzen; denn er fand, dass dieselben Verbindungen, welche man durch Sättigen der Leimzuckersalpetersäure mit Basen erhält, auch dargestellt werden können durch Behandlung der Verbindungen des Glycocolls und der Basen mit freier Salpetersäure, und endlich durch Vermischen von Glycocoll mit den entsprechenden salpetersauren Salzen.

Die bis jetzt dargestellten und untersuchten Verbindungen des Glycocolls mit salpetersauren Salzen sind folgende: salpetersaures Silberoxyd mit Glycocoll unmittelbar gemengt, oder Silberoxyd in salpetersaurem Glycocoll aufgelöst, oder Glycocoll-Silberoxyd mit Salpetersäure behandelt, geben ein regelmäfsig krystallisirbares Salz, welches hygroskopisch ist, und beim Erhitzen stark detonirt. Es besteht aus $C_4H_4NO_3 + AgO . NO_5$.

Das Kalisalz, $Gl + KO . NO_5$, wird leicht erhalten durch Vermischen von Glycocoll-Lösung mit der von Salpeter und Hinzufügen von Alkohol, wobei es sich in Krystallen ausscheidet. Es schmilzt wie Salpeter; ist nicht hygroskopisch.

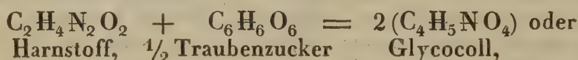
Das Kupferoxydsalz, $Gl + CuO . NO_5 + CuO . HO$, krystallisirt in himmelblauen Nadeln, beim Erhitzen über 160° detonirt es. — Ferner sind dargestellt die Verbindungen mit salpetersaurem Zinkoxyd und

salpetersaurer Baryterde. Diese Salze sind besonders von Boussingault untersucht worden.

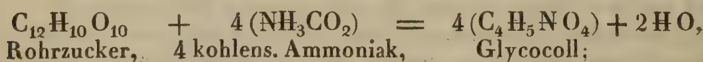
Die Zusammensetzung des krystallisirten und getrockneten Glycocolls wurde früher von Boussingault zu $C_{16}H_{18}N_4O_{14}$ angegeben [1]; von Mulder zu $C_8H_9N_2O_7$ [2]. Nach Dessaignes bekannt gewordener Beobachtung fand Mulder die Zusammensetzung $C_8H_{10}N_2O_8$ [3]), welche procentisch mit der von Horsford gefundenen übereinstimmt, nur das Aequivalent der Verbindung verdoppelt. Auch Berzelius nimmt dieses doppelt so grofse Aequivalent an [4]), wogegen jedoch namentlich die Verbindungen mit den Chloriden sprechen.

Durch die anhaltende Einwirkung der Schwefelsäure, oder die des galvanischen Stromes lässt sich aus dem Glycocoll Ammoniak entwickeln, ebenso durch die Einwirkung von Kali, wodurch jedoch zugleich Wasserstoff, Cyan und Oxalsäure erzeugt wird. Durch Chlor, wie durch stärker oxydirende Einflüsse, übermangansaures Kali, Salpetersäure, wird eine stickstofffreie Säure gebildet, welche Horsford an Baryt gebunden zusammengesetzt fand aus $C_3H_3O_6$, mit welcher Formel die Analyse jedoch nicht ganz übereinstimmte. Wenn bei der Analyse des Barytsalzes übersehen wurde, dass Kohlensäure bei dem Baryt zurückblieb, so ist für die an den Baryt gebundene Säure eher die Formel $C_4H_3O_5$ anzunehmen. — Durch die Einwirkung eines Polysulphuret von Kalium scheint sich ein schwefelhaltiger Körper zu erzeugen.

Welches die wahre Constitution des Glycocolls sey, ist noch sehr zweifelhaft. Es lassen sich zwar die darin enthaltenen Elemente auf verschiedene Verbindungen zurückführen, ohne dass jedoch diese darin nachgewiesen werden könnten. So ist z. B.



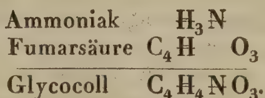
$$\underset{\text{Harnstoff,}}{C_2H_4N_2O_2} + \underset{\text{1/2 Traubenzucker}}{C_6H_6O_6} = \underset{\text{Glycocoll,}}{2(C_4H_5NO_4)} \text{ oder}$$



$$\underset{\text{Rohrzucker,}}{C_{12}H_{10}O_{10}} + \underset{\text{4 kohlens. Ammoniak,}}{4(NH_3CO_2)} = \underset{\text{Glycocoll;}}{4(C_4H_5NO_4)} + 2HO,$$

indessen müsste sich die Gegenwart des Zuckers, wie in dem Amygdalin, Salicin, Phloridzin durch die Polarisation des Lichtes nachweisen lassen. Laurent [5]) sieht es an als eine Amidsäure, welcher die Säure $C_4H_3O_5$ zu Grunde liegt. Diese nennt er Glycolsäure, wonach dann das Glycocoll die Glycolamsäure seyn würde.

Am wahrscheinlichsten ist ein Zusammenhang mit der Fumarsäure, oder einer dieser analog zusammengesetzten Säure; das wasserfreie Glycocoll enthält nämlich die Elemente des Ammoniaks und der wasserfreien Fumarsäure



Ammoniak	H_3N
Fumarsäure	$C_4H\ O_3$
Glycocoll	$C_4H_4NO_3$.

Auch ist es gelungen, Ammoniak aus dem Glycocoll zu entwickeln, aber nicht die Fumarsäure zu isoliren.

Die Hippursäure wie die Cholsäure lassen sich nicht ganz mit den

[1]) Erdm. Journ. XXIV. 174.
[2]) Ibid, XVI. 292, und Scheikundige Onderzoekingen. I. 1842. p. 17.
[3]) Erdm. Journ. XXXVIII. 294.
[4]) Jahresbericht. XXVII. 654.
[5]) Erdm. Journ. XLV. S. 170.

zusammengesetzten Aetherarten vergleichen, in denen der Aether durch das wasserfreie Glycocoll vertreten wird. Sie weichen von den gewöhnlichen zusammengesetzten Aetherarten dadurch ab, dass sie selbst noch als Säuren auftreten können; indessen finden sich dafür Analogien bei dem salicylsauren Methyloxyd (Gaultheriaöl, s. d.) und dem lecanorsaurem Aethyloxyd. Aber sie unterscheiden sich wesentlich dadurch, dass sowohl wasserfreie Benzoësäure ($C_{14}H_5O_3$) als wasserfreie Cholalsäure ($C_{48}H_{39}O_9$) mit wasserfreiem Glycocoll ($C_4H_4NO_3$) die Hippursäure und Cholsäure bilden, welche beide bei der Verbindung mit Basen 1 Aeq. Wasser abgeben, was bei der Verbindung eines neutralen Aethyloxydsalzes nicht wohl denkbar ist, auch bei dem Gaultheriaöl nicht stattfindet. *Md.*

Glycyl, hypothetisches Radikal, syn. mit Glyceryl s. Glycerin.

Glycyrrhizin, Glycion, Süfsholzzucker, findet sich in den Wurzeln des Süfsholzes, *Glycyrrhiza glabra* und *Gl. echinata*, so wie in dem daraus bereiteten Extracte, dem Lakritzen, welche davon ihren eigenthümlichen, süfsen, hintennach kratzend bittern Geschmack erhalten.

Formel: $C_{16}H_{12}O_6$ nach Vogel; $C_{36}H_{24}O_{14}$ (Lade).

Nach Vogel schlägt man einen heifs bereiteten wässerigen Auszug der Süfsholzwurzel durch essigsaures Bleioxyd mit der Vorsicht nieder, dass das Salz nicht neutral wird, wäscht den Niederschlag wiederholt mit destillirtem Wasser und zersetzt ihn, in Wasser fein vertheilt, durch Schwefelwasserstoffgas. Das Schwefelblei bleibt zuerst in der Flüssigkeit aufgeschwemmt, durch mehrmaliges Aufkochen derselben gelingt es aber, sie filtrirbar zu machen. Man dampft nun vorsichtig zur Trockne ab und löst den Rückstand wiederholt in absolutem Alkohol, nach dessen Verdunsten das Glycyrrhizin in gelben Stücken zurückbleibt, die auf Platinblech erhitzt, mit rufsender Flamme ohne Rückstand verbrennen.

Lade[1]) stellt das Glycyrrhizin auf die Weise dar, dass er den mit kaltem Wasser bereiteten Auszug der Süfsholzwurzel einengt, durch Filtriren von einem sich dabei abscheidenden, grünlichen, stickstoffhaltigen Körper trennt und dann mit einer verdünnten Säure, gewöhnlich Schwefelsäure versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Dieser klebt alsbald zu einer braunen, pechartigen Masse zusammen, die sich durch öfteres Kneten mit säurehaltigem, dann mit kaltem reinem Wasser von Säure und anorganischen Bestandtheilen so weit befreien lässt, dass beim Verbrennen auf Platinblech höchstens eine Spur von Asche bleibt. Die im Wasserbade getrocknete, spröde Masse wird nun zerrieben, in absolutem Alkohol aufgelöst, die Auflösung alsdann bei ganz gelinder Wärme abgedampft, und dies einige Male wiederholt. Hat man Schwefelsäure zur Fällung angewandt, so muss recht sorgfältig ausgewaschen werden, weil bei einem Rückhalt von Säure das Glycyrrhizin selbst in der Wärme des Wasserbades schon zersetzt wird. Von der Abwesenheit der Schwefelsäure in dem nach obiger Methode dargestellten Glycyrhizin überzeugte sich Lade dadurch, dass er dasselbe mit kohlensaurem Kalk glühte, den Rückstand mit Wasser auslaugte und den Auszug mit Chlorbaryum prüfte. Es konnte sich

[1]) Annal. der Chemie Bd. LIX. S. 224.

indess hierbei Schwefelcalcium gebildet haben, deshalb ist diese Prüfung nicht ausreichend.

Das Glycyrrhizin stellt nach dem Abdampfen aus der alkoholischen Lösung eine glänzende, braune, durchscheinende Masse dar, die ein bräunlich gelbes Pulver giebt. Es zeigt keine Spur von Krystallisation und besitzt einen süfsen hintennach kratzend bitteren Geschmack. Wie aus dem Obigen erhellt, ist dasselbe in Wasser, besonders in kochendem löslich. Die heifse Auflösung gesteht beim Erkalten gallertartig. In Weingeist, besonders in absolutem, ist es sehr leicht löslich, aber unlöslich in Aether. Die Lösungen in Wasser und Alkohol reagiren stark sauer (Lade) und lassen sich durch reine Thierkohle nicht entfärben. Eine Kohle, welche noch unorganische Bestandtheile hat, schlägt das Glycyrrhizin nieder und macht die Auflösungen desselben geschmacklos. Zusatz von Alkalien färbt die Auflösungen tief gelbbraun und befördert die Auflöslichkeit des Glycyrrhizins in kaltem Wasser. Es scheint in der Wurzel und in dem wässerigen Auszuge an Basen gebunden zu seyn, namentlich an Ammoniak, welches sich bei Zusatz von Kalkhydrat reichlich entwickelt. Durch Säuren wird es davon abgeschieden und bei vermehrtem Zusatz derselben vollständig niedergeschlagen. Vogel hält die so entstandenen Niederschläge für bestimmte Verbindungen mit der zugesetzten Säure. Er fand in einem derselben 7,34 Proc. Schwefelsäure. Nach Lade haben diese Niederschläge keine constante Zusammensetzung, die Säuren liefsen sich durch oft wiederholtes Waschen ganz entfernen.

Das Glycyrrhizin lässt sich von einem etwaigen Säuregehalt durch Digestion mit Alkalien nicht befreien, weil es sich mit dem im Ueberschuss zugesetzten Alkali verbindet. Aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurem Baryt und Kali treibt es bei Digestionswärme langsam die Kohlensäure aus und giebt damit in Wasser, weniger in Alkohol lösliche Verbindungen, die, wenn sie keinen Ueberschuss an Basen enthalten, nur süfs schmecken und mit Säuren keine Kohlensäure entwickeln. Kohlensäure zersetzt dieselben nicht. Die Bleiverbindung entsteht durch Fällen einer Glycyrrhizinlösung mit essigsaurem Blei. Der bei 100° C. getrocknete gelbe pulverförmige Niederschlag hat die Zusammensetzung: $2\,PbO \,.\, C_{36}H_{22}O_{12}$, wenn er mit Weingeist ausgewaschen war. Dem mit Wasser ausgesüfsten Niederschlage entspricht die Formel: $\left.\begin{matrix}PbO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{36}H_{22}O_{12}$ (Lade). Mit salpetersaurem Silber- und Kupferoxyd, und mit Zinnchlorür giebt das Glycyrrhizin Niederschläge, welche, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, an kaltes Wasser nur wenig Auflösliches abgeben. Quecksilberchlorid erzeugt keinen Niederschlag.

Mit Salpetersäure giebt das Glycyrrhizin keine Picrinsalpetersäure. Kocht man einen wässerigen Auszug der Süfsholzwurzel bis zum Aufhören des Schäumens mit Salpetersäure, so erhält man durch Zusatz von Wasser einen gelben Niederschlag, der gehörig gewaschen, in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser hingegen sehr schwerlöslich ist, und demselben einen sehr bitteren Geschmack und saure Reaction ertheilt. In Alkalien ist der Niederschlag leicht löslich, Säuren scheiden ihn aus der Auflösung unverändert wieder ab. Mit den meisten Metallsalzen giebt die alkalische Lösung Niederschläge, die aber ihrer Löslichkeit in der Auswaschflüssigkeit halber keine constante Zusammensetzung haben. Er besitzt die Zusammensetzung $C_{36}H_{23}O_{17}$. Seine Bildung aus dem Glycyrrhizin $= C_{36}H_{24}O_{14}$ liefse sich demnach durch Substitution von 1

Aeq. $\dot{H}$ durch 1 Aeq. O und Hinzutreten von 2 O erklären. Ein Stickstoffgehalt von 0,1 — 0,6 Proc. wird von Lade für unwesentlich erachtet.

Das Glycyrrhizin lässt sich durch Hefe nicht in Gährung versetzen.

Auch aus dem Lakritzen kann man nach der angeführten Methode Glycyrrhizin darstellen, dies schmeckt jedoch mehr brenzlich und weicht auch in seinem Verhalten von dem aus der Wurzel bereiteten etwas ab. Es ist der wirksame Bestandtheil des Süfsholzes und Lakritzens, die demselben als Brustmittel ihre Anwendung verdanken. Ein ähnlicher Stoff findet sich in dem Kraute von *Abras praecatorius*. *Wp.*

Gmelinit (Sarkolith — Hydrolith). Durch Connel's und Rammelsbergs Untersuchungen dieses Minerals hat es sich herausgestellt, dass dasselbe ein Chabasit (s. d.) ist, dessen Zusammensetzung sich jedoch durch einen überwiegenden Natrongehalt auszeichnet. Hiernach kann man den Gmelinit einen Natron-Chabasit, den gewöhnlichen Chabasit einen Kalk-Chabasit nennen. Die Krystallform beider Mineralien ist übereinstimmend. Die hexagonale Pyramide, verbunden mit einer hexagonalen Säule, in welcher der Gmelinit vorkommt, ist durch Zwillingsverwachsung entstanden, wie Tamnau nachgewiesen hat. — Die Art des Vorkommens bietet keinen Grund zur genetischen Verschiedenheit dieser Mineralien dar; beide finden sich in den Blasenräumen von Mandelsteinen. Der Kalk-Chabasit wird bei weitem häufiger angetroffen als der Natron-Chabasit. *Th. S.*

Gneus, (Gneis — Gneiss). Diese Gebirgsart ist in petrographischer Hinsicht nur durch ihre Structur vom Granit verschieden; die wesentlichen Gemengtheile sind in beiden dieselben. Während Quarz, Feldspath und Glimmer im Granit zu einem krystallinisch-körnigen Gemenge verwachsen sind, findet dies beim Gneuse nur in Bezug auf die ersten beiden Statt; der Glimmer aber tritt darin in parallelen Lagen und Blättchen auf und macht dadurch das Gemenge zu einem schieferigen. Die Quantitäts-Verhältnisse der genannten Gemengtheile sind beim Gneuse eben so verschieden, wie beim Granite. Anstatt des Glimmers ist nicht selten Hornblende oder Talk, seltener Chlorit oder Graphit eingemengt. Zu den accessorischen Gemengtheilen des Gneuses gehören besonders: Granat, Turmalin, Epidot, Cordierit, Andalusit, Serpentin, Cyanit, Schwefelkies, Magnetkies, Eisenglanz, Titaneisen, Magneteisen, Rutil, Flufsspath. — Werner suchte die Parallelstructur des Gneuses durch die Annahme seiner Bildung auf nassem Wege zu erklären. Er stellte sich vor, dass die Masse des Gneuses sich ehemals in wässeriger Auflösung befunden und sich daraus allmälig niedergeschlagen habe, wobei die Glimmerblättchen sich parallel der Ablagerungsfläche legten. Die neuere Geognosie hat die Unhaltbarkeit dieser Erklärungsweise mehrfach herausgestellt und es unzweifelhaft gemacht, dass eine hohe Temperatur ein wichtiges Moment in der Gneusgenesis ausmachte. Zahlreiche Beobachtungen haben gelehrt, dass Thonschiefer an der Grenze von Granit und verwandten Gesteinen zu einer mehr oder weniger gneusähnlichen Gebirgsart umgewandelt worden ist. Es fragt sich jedoch, ob allem Gneuse eine solche oder ähnliche metamorphische Entstehungsart beizumessen sey. Die Schichtungs-Verhältnisse in den ausgedehntesten der bekanntesten

Gneus-Distrikte (namentlich Skandinaviens, Amerika's u. s. w.) machen es wahrscheinlich, dass mancher Gneus ursprünglich eine geschmolzene Masse bildete (s. Granit), und dass daher seine Parallelstructur keiner mechanischen Ursache zugeschrieben werden kann. Welche Kraft es aber gewesen sey, die einen so durchgreifenden Parallelismus der Glimmerblätter zu bewirken im Stande war, darüber stehen uns bis jetzt nur Hypothesen zu Gebote, zufolge welcher man diese Kraft bald eine elektrische, bald eine magnetische genannt hat. Allerdings ist es nicht zu leugnen, dass das Streichen der Gneusschichten in manchen Gegenden einen gewissen Parallelismus mit den magnetischen isodynamen Linien zeigt, und dass senkrecht oder doch sehr steil stehende Gneusschichten im Allgemeinen weit häufiger angetroffen werden, als annähernd horizontale. — Naumann hat in neuester Zeit zu beweisen gesucht, dass die Parallelstructur des Gneuses in gewissen Distrikten (z. B. im sächsischen Erzgebirge) durch Streckung hervorgebracht worden sey. Er nimmt nämlich an, dass der damals noch weiche — oder wieder erweichte — Gneus durch von unten auf ihn wirkende Eruptivmassen bauchförmig aufgetrieben, gestreckt wurde, als Folge welcher Streckung sich die parallele Anordnung der Glimmerblätter denken lässt. *Th. S.*

Gökumit, (so genannt nach seinem Fundorte Gökum bei Dannemora in Schweden) ist nach den Untersuchungen von Murray und Berzelius nichts als Idokras. Ob das später von Thomson[1]) als Gökumit untersuchte Mineral identisch hiermit sey, ist zweifelhaft. *Th S.*

Göthit s Brauneisenstein. Bd. I. S. 930.

Gold. Chemisches Zeichen: Au (Aurum). Atomgewicht = 1229,415, nach der neuesten Bestimmung von Berzelius.

Das Gold findet sich fast nur gediegen (s. Gediegen) und in diesem Zustande gewöhnlich mehr oder weniger durch Silber verunreinigt. Von natürlich vorkommenden goldhaltigen Verbindungen kennt man folgende:

Elektrum (Silbergold oder Goldsilber) = Au, Ag.
Palladgold (Faules Gold — Ouro poudre) = Au, Pd, Ag.
Rhodiumgold (von Mexico; nach Del Rio) = Au, Rh.
Schrifterz (Tellursilbergold — Schrifttellur) = $AgTe + Au_2Te_3$
Sylvanerz (Tellursilberblei — Weißtellur) = $(Ag, Pb)(TeSb) + Au_2(Te, Sb_3)$.
Blättererz (Tellurblei — Blättertellur) = Pb, Au, Te, Sb, S.
Silberphyllinglanz (von Ungarn; nach Plattner) = Sb, Pb, Te, Au, S.

Gediegen Tellur und Tellursilber sind häufig goldhaltig. Einen geringen Goldgehalt besitzen ferner manche Schwefelkiese, Kupferkiese, Arsenikkiese und Blenden. Ob das Gold in diesen letzteren in fein vertheilter metallischer Gestalt vorkommt oder als Schwefelgold darin vorhanden ist, wurde bisher nicht genügend ermittelt.

Reines Gold verschafft man sich im Kleinen am leichtesten durch Auflösung einer Goldmünze oder einer ähnlichen Goldlegirung in Königswasser, Erhitzen der Solution bis zur Entfernung der darin

---

[1]) v. Leonhard, Bronn's Jahrbuch, 1833. S. 430.

vorhandenen Salpetersäure, Verdünnen derselben mit Wasser, und durch Fällung dieser verdünnten unreinen Goldauflösung mittelst Eisenvitriol. Das durch Decantiren und Filtriren erhaltene Goldpulver wird darauf mit concentrirter Salzsäure digerirt, gut ausgewaschen und mit Borax und Salpeter zu einem Regulus geschmolzen. Dieses Verfahren setzt jedoch voraus, dass die zur Darstellung des Goldes angewandte Legirung nicht silberhaltig war; enthielt sie Silber, so fällt auch das erhaltene Gold mehr oder weniger silberhaltig aus. Levol [1]) hat daher folgende von ihm auf ihre Brauchbarkeit geprüfte Methode in Vorschlag gebracht. Man löst das unreine Gold in Königswasser (4 Thle. Salzsäure und 1 Thl. Salpetersäure, letztere von etwa 20° Beaumé) auf, filtrirt, um das niedergeschlagene Chlorsilber zu trennen, und setzt der Flüssigkeit Antimonchlorür zu, welches vorher mit so viel Salzsäure vermischt wurde, dass es von dem das Goldchlorid in Auflösung haltenden Wasser nicht getrübt wird. Hat man zu wenig Salzsäure zugesetzt, und bildet sich deshalb ein weifser Niederschlag, so kann dieser durch nachträglich hinzugefügte Salzsäure leicht wieder gelöst werden, ohne dass ein Nachtheil daraus entstände. Auf 100 Gwthle. zu reducirendes Gold kann man etwa 200 Gwthle. Antimonchlorür anwenden. Nach einigen Stunden ist die Reduction geschehen, besonders wenn man etwas erwärmt. Man bringt das reducirte Gold auf ein Filter, wäscht es zuerst mit schwacher Salzsäure, dann mit Wasser und schmilzt es in einem irdenen Tiegel mit etwas Salpeter und Borax zusammen. Der Vorzug dieser Methode vor der zuerst angeführten besteht darin, dass das Antimonchlorür kein Silber, sondern nur Gold metallisch ausfällt, während durch Eisenvitriol beide Metalle niedergeschlagen werden. — Das nach der erstgedachten Methode gewonnene silberhaltige Gold dürfte dadurch von seinem Silbergehalte befreit werden können, dass man es im feinzertheilten Zustande mit saurem schwefelsauren Kali oder Natron zusammenschmilzt [2]). — Das vom Silber befreite Gold ist stets noch auf einen Gehalt an Platin zu prüfen. — Die charakteristichsten Eigenschaften des reinen Goldes sind folgende.

Die Farbe des regulinischen Goldes ist ein lebhaftes Gelb, welches, als dem Golde eigenthümlich, hiervon seinen Namen — Goldgelb — erhalten hat. In pulverförmiger Gestalt aus einer Flüssigkeit niedergeschlagen erscheint das Gold braun; höchst fein vertheilte, in einer Flüssigkeit suspendirte Goldpartikel lassen das Licht mit blauer Farbe durchfallen. Das Blattgold ist, wahrscheinlich nach dem Grade seiner Ausplattung, bald mit blauer, bald mit grüner Farbe durchsichtig. Die farbige Durchsichtigkeit des Goldes scheint erst einzutreten, wenn die Platte nur noch $1/_{2000}$ Linie dick ist [3]). Das sich in Schmelzung befindende Gold erscheint von blaugrüner Farbe. Schon sehr geringe Beimengungen fremder Bestandtheile sind hinreichend, die Farbe des regulinischen Goldes merklich zu verändern. Silberhaltiges Gold ist blasser gefärbt, als reines. Kupferhaltiges Gold besitzt einen mehr oder weniger deutlichen Stich ins Bräunliche (Tombakfarbene).

Es besitzt einen rein metallischen Glanz, und ist in hohem Grade politurfähig.

---

[1]) Echo du monde savant, 1843, Nro. 29, und Dingl. polyt. Journ. Bd. XLI. S. 232.

[2]) Pettenkofer in Dingl. polyt. Journ. Bd. LIV. S. 118, und in berg- und hüttenm. Zeitung. Bd. VI. S. 710.

[3]) Ehrenberg in Pogg. Ann. Bd. XXIV. S. 40.

Auf einer Zerreifsungsfläche zeigt sich das Gold von hakiger Beschaffenheit. Eine krystallinische Anordnung im Innern seiner Masse lässt sich nicht wahrnehmen.

Das natürlich vorkommende Gold wird geritzt durch Kalkspath, ritzt Steinsalz und Gyps; besitzt also den Härtegrad 2,5 der mineralogischen Härtescala Das chemisch reine Gold ist noch etwas weicher, aber doch stets härter als Blei, welches von Steinsalz und Gyps geritzt wird, und dessen Härtegrad daher mineralogisch = 1,5 angenommen werden kann. Durch jede fremde metallische Beimengung wird die Härte des Goldes erhöht, ingleichen durch Hämmern und Ausziehen desselben.

Das Gold besitzt, im Verhältniss zu seiner geringen Härte, einen sehr hohen Grad von absoluter Festigkeit. Nach Musschenbroek's Versuchen zerreifst ein gegossener Goldstab, dessen quadratischer Querschnitt 1 Zoll preufs. Seite hat, bei einer Belastung von 21093 Pfd. Preufs.; ein solcher Stab aus gehämmertem feinstem Ducatengolde bestehend, bei 61759 Pfd Preufs.; ein Golddrath von 1 Q.-Zoll Preuss. Querschnitt bei 67129 Pfd. Preufs. Die beiden ersten Resultate wurden durch Anwendung von Goldstäben erhalten, deren quadratische Querschnitte 0,17 und 0,10 Zoll Preufs. Seite hatten und das letztere bei Anwendung eines 0,10 Zoll Preufs. im Durchmesser haltenden Golddrahtes. Die Zerreifsungs-Belastung für 1 Q.-Zoll Querschnitt ist durch Rechnung gefunden. Morveau fand dagegen die auf 1 Q.-Zoll bezogene absolute Festigkeit des Goldes nur = 31745 Pfd. Die neuesten Untersuchungen hierüber hat Karmarsch [1]) angestellt. Er bestimmte die auf 1 Q.-Zoll Hannöv. bezogene und in Hannöv. Pfunden ausgedrückte absolute Festigkeit des Goldes wie folgt. Feines geglühtes Gold = 21500; hartgezogenes feines Gold = 24400 — 40000; geglühtes 14karätiges Gold = 83000—96700; dasselbe hart gezogen = 112300 — 134800. Hiernach steht also das 14karätige Gold in seiner absoluten Festigkeit etwa dem Stabeisen gleich.

Das Gold besitzt unter allen Metallen die gröfste Geschmeidigkeit, sowohl bei gewöhnlicher als bei erhöhter Temperatur. Aus 1 Gran Gold lässt sich ein Draht von 500 Fufs Länge ziehen. Das Blattgold hat gewöhnlich eine Dicke von $^1/_{160'000}$ bis $^1/_{180'000}$ Zoll, soll sich aber bis $^1/_{282'000}$ Zoll dick darstellen lassen. Réaumur zog einen vergoldeten Silberdraht so weit aus, dass das ihn umgebende Goldhäutchen nur noch die Dicke von $^1/_{12'000'000}$ Zoll besafs; gleichwohl zeigte sich dieser Draht unter dem Vergröfserungsglase überall mit Gold bedeckt. Durch längere Zeit fortgesetztes Hämmern vermindert sich sowohl die Weichheit wie die Geschmeidigkeit des Goldes; durch Ausglühen desselben werden beide wieder vollkommen hergestellt. Jede Goldlegirung ist weniger geschmeidig als reines Gold. Höchst geringe Quantitäten von Blei, Wismuth, Antimon und Arsenik sind hinreichend, dem Golde einen bedeutenden Theil seiner Geschmeidigkeit zu rauben. Merkwürdigerweise ist das doch keinesweges ungeschmeidige Blei in dieser Hinsicht vom gröfsten Einfluss. Nach Hattchett soll schon ein Blei- oder Wismuth-Gehalt von 0,05 Proc. die Geschmeidigkeit des Goldes zerstören. Geringeren Einfluss in dieser Beziehung als die genannten Metalle äufsern: Zink, Kobalt, Mangan, Nickel, Zinn,

[1]) Mittheil. des Hannöv. Gewerbevereins Bd. I. S. 57. und Bd. II. S. 264.

Platin, Kupfer und Silber. In derselben Ordnung, in welcher diese Metalle aufgeführt sind, folgen sie hinsichtlich der Abnahme jenes Einflusses auf einander. Durch eine Beimischung von Silber wird die Geschmeidigkeit des Goldes am wenigsten beeinträchtigt; durch eine Beimischung von Kupfer schon etwas mehr. Das letztere Metall wird jedoch am häufigsten, ja fast ausschliefslich zum Legiren mit Gold gewählt, einestheils weil es die Intensität der Goldfarbe weniger herabzieht als Silber und anderntheils, weil die Kupferlegirung härter als die Silberlegirung, also weniger der Abnutzung unterworfen ist.

Das specifische Gewicht des geschmolzenen Goldes wird gewöhnlich zu 19,2, das des gehämmerten zu 19,3—19,4 angegeben. G. Rose[1]) hat neuerlich durch genaue Versuche ermittelt, dass das specifische Gewicht des geschmolzenen Goldes zwischen 19,27 und 19,31 liegt, und dass sich das specifische Gewicht des Goldes durch Hämmern und Pressen bis zu 19,3336 steigern lässt.

In seinem Wärmestrahlungs-Vermögen steht das Gold etwa dem Silber, Kupfer und Zinn gleich. Setzt man das Wärmestrahlungs-Vermögen des Kienrufses = 100, so ist das dieser Metalle ungefähr = 12, das des Eisens = 15 und das des Quecksilbers und Bleies = 20. — Die specifische Wärme des Goldes ist nach Dulong und Petit = 0,0298, nach Regnault = 0,03244. — Nach Despretz's Versuchen hat das Gold (= 1000) ein gröfseres Wärmeleitungs-Vermögen als Platin (981), Silber (973), Kupfer (898), Eisen (374), Zink (363), Zinn (303) und Blei (180). Das von Despretz zur Ausmittelung dieser Verhältnisse angewandte Verfahren dürfte jedoch keine grofse Genauigkeit zulassen. — Nach Lavoisier und Laplace zeigt das Gold bei seiner Erwärmung von 0° bis auf 100° C. eine lineare Ausdehnung von $\frac{1}{682}$, nach Ellicot von $\frac{1}{713}$ seiner Länge bei 0°. Es dehnt sich also mehr aus, als Eisen und Platin, etwa eben so viel wie Wismuth, und weniger als Kupfer, Silber, Zinn, Blei und Zink. — Der Schmelzpunkt des Goldes wurde von Daniell = 1102° C. und bei einem anderen Versuche = 1163° C. gefunden. Bei dem ersten Versuche wurde er mittelst Platin, bei dem anderen mittelst Eisen gemessen. Guyton Morveau's Bestimmung = 1380° C. ist jedenfalls bedeutend zu hoch. Dass das Kupfer einen etwas höheren Schmelzpunkt besitzt als Gold, davon sind die meisten Probirer überzeugt, welche bei ihren Arbeiten in der Muffel und vor dem Löthrohre die Schmelzbarkeit dieser Metalle zu beobachten Gelegenheit haben. Plattner[2]) fand aber den Schmelzpunkt des Kupfers = 1173° C. Folglich dürfte Daniell's erste Bestimmung vom Schmelzpunkte des Goldes = 1102° C. die wahrscheinlichste seyn. Beim Uebergehen aus seinem geschmolzenen Zustande in den starren zieht sich das Gold mehr zusammen, als irgend ein anderes Metall. Aus diesem Grunde kann das reine Gold nicht zu Gusswaaren benutzt werden. — Die Flüchtigkeit des Goldes bei höherer Temperatur scheint zwar gering zu seyn, ist aber unter gewissen Umständen — namentlich wenn es in Verbindung mit flüchtigeren Substanzen erhitzt wird — doch wahrnehmbar. Nach Homberg wurde eine Silberplatte langsam vergoldet, als man sie über Gold hielt, welches durch einen Brennspiegel weit über seinen

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. LXXIII. S. 1.
[2]) Anwendung der erwärmten Gebläseluft, von Merbach, S. 306.

Schmelzpunkt erhitzt wurde. Auch durch das Knallglasgebläse kann Gold verflüchtigt werden.

Das Gold ist fast ein eben so guter Leiter der Elektricität wie das Kupfer. Beide werden hierin nur vom Silber übertroffen. Versuche, die Leitungsfähigkeit des Goldes und anderer Metalle durch Zahlen auszudrücken, haben bis jetzt gröſstentheils zu wenig übereinstimmenden Resultaten geführt [1].

Von allen Metallen besitzt das Gold die schwächste Verwandtschaft zum Sauerstoff. In atmosphärischer Luft für sich erhitzt, scheint es keiner Oxydation fähig zu seyn. Starke elektrische Schläge können Golddräthe zu einem purpurfarbigen Pulver zerstäuben, und ein ähnlich gefärbter Beschlag bildet sich beim Schmelzen des Goldes vor dem Knallgasgebläse. Ob dieser Körper oxydirtes oder nur fein vertheiltes Gold ist, wurde bisher nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen. Dass ein purpurfarbenes Goldoxyd existirt, und solchenfalls wahrscheinlich von der Zusammensetzung AuO, hat allerdings manches für sich (s. Goldpurpur).

So geringe Verwandtschaft das Gold zum Sauerstoff besitzt, so groſse hat es zum Chlor. Goldblättchen in Chlorgas gebracht, werden sehr schnell in Chlorgold umgewandelt. Flüssigkeiten, welche freies Chlor enthalten, sind daher die besten und — auſser Solutionen von Brom — die einzigen Auflösungsmittel für das metallische Gold. Am leichtesten löst sich dasselbe in reinem Königswasser oder ähnlichen Gemischen, so z. B. in einem Gemisch von Salpetersäure und Salmiak oder Kochsalz, von Salzsäure und einem salpetersauren Salze oder Chromsäure u. s. w. Aber auch von wässerigem Chlor wird es, besonders in fein zertheiltem Zustande, schon bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen. *Th. S.*

Gold, Bestimmung. Das Gold wird bei seiner quantitativen Bestimmung stets im metallischen Zustande gewogen. Man kann es auf verschiedene Weise aus seinen Lösungen reduciren. Am gewöhnlichsten pflegt man es als braunes metallisches Pulver durch Eisenvitriol niederzuschlagen. Die Lösung muss durch Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert werden, damit sich kein basisches Eisenoxydsalz absetzen kann. Salpetersäure darf die Lösung nicht enthalten, man muss sie daher entweder mit überschüssiger Salzsäure versetzt abdampfen, oder so viel Eisenvitriol zusetzen, dass hierdurch beim Erwärmen alle Salpetersäure zersetzt wird. Die Behauptung von Elsner [2]), dass in der nach der Fällung des Goldes durch überschüssigen Eisenvitriol zurückbleibenden Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff oder Zinnsesquichlorür noch ein geringer Goldgehalt nachgewiesen werden könne, trifft bei Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmaaſsregeln nicht zu.

Auch durch salpetersaures Quecksilberoxydul kann man das Gold zu Oxydul reduciren und niederschlagen, die Lösung darf aber nicht zu viel Salpetersäure enthalten und der Niederschlag muss zur Vertreibung alles etwa darin enthaltenen Quecksilbers sehr heftig geglüht werden. In den meisten Fällen lässt sich Oxalsäure mit dem besten Erfolge zur Reduction des Goldes anwenden, weil sie die Bestimmung der übrigen

---

[1]) s. Dove's Repert. d. Physik. Bd, I. S. 323.
[1]) Berliner Gewerbebl. Bd. XV. S. 132.

in der Flüssigkeit enthaltenen Stoffe nicht sehr erschwert. Aber auch bei dieser Methode darf nicht zu viel freie Salpetersäure vorhanden seyn, dagegen muss man die Flüssigkeit stark mit Salzsäure übersättigen, damit sich nicht etwa darin enthaltene andere Metalloxyde als unlösliche oxalsaure Salze niederschlagen.

Von den Alkalien und Erden, sowie von Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Uran, Titan und Chrom, kann das Gold auf die erwähnten Weisen oder durch Schwefelwasserstoff, welches man in die kalte Lösung leitet, vollständig getrennt werden, da diese Körper in stark sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht, das Gold aber vollständig gefällt wird.

Auch bei Gegenwart von Kupfer, Wismuth, Cadmium und geringen Mengen von Blei lassen sich die früher erwähnten Methoden, mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffs in sauren Lösungen anwenden.

Als Schwefelmetalle kann man diese Substanzen von dem Golde trennen, wenn man die Flüssigkeit concentrirt, mit Ammoniak und Schwefelammonium stark übersättigt, bis zur vollständigen Lösung des Schwefelgoldes bedeckt stehen lässt und abfiltrirt. Die Lösung wird dann mit verdünnter Salzsäure übersättigt, und dadurch alles Gold als Schwefelgold gefällt. Silber kann natürlich in einer salzsauren verdünnten Lösung nicht vorhanden seyn. S. übrigens Goldscheidung. Von Quecksilber, sowie von Schwefel, Selen und Phosphor, lässt sich das Gold durch Glühen befreien. Von Platin und Iridium trennt man es entweder durch Versetzen der Lösung mit Alkohol und Chlorkalium oder Ammonium und Abfiltriren der entstehenden Platindoppelverbindungen oder durch Fällen des Goldes mittelst Eisenchlorür, welches das Platin nicht reducirt.

Von Zinn, Antimon, Arsen und Tellur lässt sich das Gold wohl am besten trennen, wenn man über die in einer Röhre erhitzten Verbindungen Chlor leitet, welches flüchtige Chlormetalle bildet und das Gold je nach der angewandten Temperatur mit mehr oder weniger Chlor verbunden zurücklässt, oder durch Abtreiben auf der Kapelle. *V.*

Gold, Gewinnung. Man gewinnt das Gold im Grofsen hauptsächlich auf folgende verschiedene Arten: 1) durch Auswaschen des Goldes aus dem Goldsande, 2) durch Extraction mittelst Quecksilber aus dem Goldsande, 3) durch Verschmelzung goldhaltiger Erze. — Das Auswaschen des Goldes aus dem Goldsande, wie es am Ural und in vielen anderen Gegenden ausgeführt wird, ist ein rein mechanischer Process, dessen nähere Betrachtung daher hier übergangen werden kann. — Die Extraction des Goldes mittelst Quecksilber aus dem Goldsande geschieht in sogenannten Gold- oder Quick-Mühlen. In diesen Mühlen (deren Construction man in Scheerer's Metallurgie Bd. 1. S. 123 und 124 angegeben findet) wird der durch einen Wasserstrom aufgeschwemmt erhaltene und bewegte goldhaltige Sand in möglichst vielfache Berührung mit Quecksilber gebracht, welches die Goldpartikel desselben in sich aufnimmt. Das auf solche Weise erhaltene goldhaltige Quecksilber wird in doppelte Zwillichbeutel gefüllt, durch die das Quecksilber abläuft, während ein quecksilberhaltiges Amalgam — dessen Quecksilbergehalt durch Auspressen vermindert werden kann — im Beutel zurückbleibt. Durch Ausglühen dieses Amalgams erhält man das Gold in mehr oder weniger verunreinigtem

Zustande. — Die Verschmelzung goldhaltiger Erze zur Goldgewinnung wird im Allgemeinen auf ganz analoge Weise ausgeführt, wie die Verschmelzung silberhaltiger Erze zur Silbergewinnung (s. Silber, Gewinnung). Sind die Golderze nicht zugleich silberhaltig, so erhält man nach dem Abtreiben des goldhaltigen Bleies reines Gold; führen sie dagegen auch Silber bei sich, so besteht das Product des Abtreibe-Processes in einem silberhaltigen Gold oder goldhaltigen Silber. Letzteres ist, da die meisten derartigen Erze, gewöhnlich bedeutend mehr Silber als Gold enthalten, am häufigsten der Fall. Bei fast jeder Verschmelzung goldhaltiger Erze kommt es daher zuletzt darauf an, das Gold aus einer Silber-Gold-Legirung abzuscheiden. Dies bewerkstelligt man durch die sogenannte Goldscheidung (s. d.) und zwar vorzugsweise durch die Goldscheidung mittelst Schwefelsäure.

Th. S.

Goldbromid. *Bromidum auricum*, Au_2Br_3 bildet sich bei der Einwirkung von wässrrigem Brom auf Gold. Am besten erhält man es durch Auflösen von Gold in einem Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure und Verdampfen der Lösung, wo eine dunkelrothe Salzmasse zurückbleibt, die durch höhere Temperatur in metallisches Gold und Bromdampf zerlegt wird. Mischt man eine Goldchloridlösung mit Bromwasserstoffsäure, so färbt sich die Lösung dunkelroth, indem sich Goldbromid bildet, von dem man die Salzsäure abdestilliren kann. Hierin sieht Wilson einen Beweis, dass die Lösung Goldbromid und nicht bromwasserstoffsaures Goldoxyd enthalte, weil man sonst annehmen müsse, die stärkere Salzsäure werde durch die Bromwasserstoffsäure verdrängt. Die Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff ist aber gröfser als die des Broms, deshalb eignet sich ersteres denselben an, während letzteres an das Gold tritt [1]). Schüttelt man die Bromgold- und Salzsäurehaltige Lösung mit Aether, so nimmt dieser ersteres auf. Das Goldbromid ist in Wasser leicht löslich, 1 Thl. färbt 5000 Thle Wasser noch deutlich roth. Es hat in allen seinen Eigenschaften die gröfste Aehnlichkeit mit dem Goldchlorid und bildet wie dieses mit anderen Bromüren entsprechende Verbindungen, in denen der Bromgehalt des Goldbromids 3mal so grofs ist, als der der Bromüre. Sie sind von Bonsdorff [2]) untersucht worden. Die meisten sind dunkelroth und wasserhaltig. Das Kaliumdoppelsalz verwittert an der Luft, wird fleischroth, löst sich auch in diesem Zustande in absolutem Alkohol und krystallisirt daraus in wasserfreien rothen 6seitigen Prismen.

V.

Goldchlorid. *Chloridum auricum*, Au_2Cl_3. Es bildet sich leicht, sowohl bei der Einwirkung von Chlorgas, wie von wässerigem Chlor auf Gold; ganz frei von überschüssiger Säure erhält man es, wenn man Goldchlorür mit Wasser kocht, wobei jenes sich sehr schnell in metallisches Gold und Goldchlorid zerlegt. Die Lösung ist in concentrirtem Zustande braunroth, in verdünntem rothgelb, röthet Lakmus und liefert beim Verdampfen dunkelrothe Krystalle. Am gewöhnlichsten stellt man diese Verbindung dar durch Auflösen von Gold in einem Gemisch von Salz- und Salpetersäure. Hat man einen hinreichenden Ueberschuss von Salzsäure angewandt, um nicht allein alle Salpetersäure zu zersetzen, son-

---

[1]) Berzelius' Jahresb. XX. 108.
[2]) Pogg. Ann. XVII. 261 und XXXIII. 64.

dern dass auch noch freie Salzsäure in der Flüssigkeit bleibt, so erhält man durch Concentriren und Abkühlen der Lösung leicht lange hellgelbe Nadeln von saurem Goldchlorid, die an trockner Luft sich nicht verändern, an feuchter aber leicht zerfliefsen. Erwärmt man dieses Salz selbst nur im Wasserbade, so schmilzt es, verliert leicht den gröfsten Theil der überschüssigen Säure und wird dunkel braunroth, worauf es beim Erkalten zu einer rubinrothen, blättrig krystallinischen Masse erstarrt, die aber stets noch etwas freie Säure enthält; sucht man diese durch stärkeres Erwärmen vollständig zu verflüchtigen, so fängt gleichzeitig Chlor zu entweichen an und es bildet sich Chlorür, indem die Zersetzung des Chlorids schon bei einer kaum etwas höheren Temperatur beginnt, als zur Verflüchtigung der letzten Antheile von Säure erforderlich ist.

Bei stärkerem Erhitzen, etwa bis zum Schmelzpunkt des Zinns, entweichen 2 Aeq. Chlor und es entsteht gelbweifses Chlorür, bei noch wenig gesteigerter Temperatur zerlegt sich, unter Verflüchtigung des letzten Antheiles Chlor, auch diese Verbindung und reines Gold in Form einer bräunlich gelben schwammigen Masse bleibt zurück. Die vollkommen neutrale Lösung setzt nach langer Zeit selbst im Schatten, schneller aber in der Sonne, auch in verschlossenen Gefäfsen metallisches Gold an die dem Licht zugekehrten Seiten des Glases ab, bisweilen auch zarte Goldflitterchen. Die etwas saure Lösung hält sich unverändert.

Das Goldchlorid wird aus seiner wässerigen Lösung durch verschiedene Körper leicht reducirt; schon wenn man reines Wasserstoffgas längere Zeit hindurchleitet, färbt sie sich dunkelroth und beim Erwärmen fällt metallisches Gold zu Boden; dies ist jedoch nur bei der neutralen Lösung der Fall, die saure wird nicht verändert. Phosphor überzieht sich darin mit einer Haut von Gold, Schwefel und Selen wirken nur auf die erhitzten Lösungen reducirend ein. Die meisten Metalle, selbst Quecksilber, Silber und Palladium reduciren das Goldchlorid; auch durch Platin wird das Gold aus der neutralen Lösung gefällt, selbst wenn jenes zuvor mit Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser erhitzt ist; hat man es aber in conc. Schwefelsäure gekocht, so findet die Reduction nicht statt, ebensowenig, wenn eine saure Goldchloridlösung angewandt wird. Zinn fällt zwar zuerst einen Theil des Goldes metallisch, später aber den Rest als Goldpurpur; Chrom, Molybdän, Titan fällen kein Gold. Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff schlagen das Gold im metallischen Zustande nieder unter Bildung von Phosphorsäure und arseniger Säure.

Antimonchlorid schlägt aus sehr verdünnter Goldchloridlösung das Gold als schön goldfarbiges Pulver, bei einiger Concentration in dendritischer Form nieder. Die Lösung muss viel überschüssige Salzsäure enthalten und frei von jeder Spur Salpetersäure seyn, damit das sich bildende Antimonsuperchlorid gelöst bleibe. Zinnchlorür fällt aus Goldchloridlösungen braune gold-, zinn- und sauerstoffhaltige Niederschläge, Zinnsesquichlorid fällt Goldpurpur (s. d.). 1 Thl. Gold in 40000 Thln. Flüssigkeit gelöst, wird hierdurch noch als weinrothe Färbung angezeigt und ist selbst bei 600000facher Verdünnung noch sichtbar.

Eisenoxydulsalze fällen aus den Goldchloridlösungen das Gold als braunes Pulver und zwar um so dunkler von Farbe und feiner zertheilt, je verdünnter und kälter beide Lösungen sind. Giefst man die Eisenvitriollösung in die Goldlösung, so bildet sich fast stets eine metallisch glänzende

Haut von Gold auf der Oberfläche, bei der umgekehrten Vermengung pflegt dies nicht der Fall zu seyn. Die Flüssigkeit muss mit Salz- oder Schwefelsäure hinreichend angesäuert werden, damit nicht basisches Eisenoxydsalz sich dem Niederschlage beimengt. Soll er möglichst fein vertheilt bleiben, wie dies z. B. bei seiner Anwendung als Malergold für Porcellanmaler wünschenswerth ist, so darf er nicht bei erhöhter Temperatur getrocknet werden, und jede der Lösungen muss mindestens 100mal so viel wiegen, als das aufgelöste Gold. Man vermischt diesen Niederschlag mit $\frac{1}{20}$ Thl. basisch salpetersaurem Wismuthoxyd als Fluss und erzeugt sich ein gröfseres Volumen (was ein gleichmäfsigeres Auftragen mit dem Pinsel erleichtert) dadurch, dass man noch eine dem Gold gleiche Gewichtsmenge Quecksilberoxyd hinzufügt, welche bei dem Einbrennen verdampft. Wenn man $\frac{1}{3}$ mehr Eisenoxydulsalz zur Fällung anwendet, als zur Reduction des Goldes erforderlich ist, die Flüssigkeiten stark mit Schwefelsäure ansäuert und keine organischen Substanzen in dem Wasser vorhanden sind, so wird alles Gold gefällt, wenigstens erzeugt nachher zugefügtes Schwefelwasserstoffwasser keine Trübung mehr.

Kupferchlorür in Salzsäure gelöst, fällt das Gold ebenfalls vollständig aus, salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen braunen flockigen Niederschlag, der beim Erwärmen als sehr fein zertheiltes blauschwarzes Goldpulver sich absetzt. Für die Porzellanmalerei pflegte man sonst wohl das Gold in feiner Vertheilung auf die Weise darzustellen, dass man nach bestimmten Verhältnissen die sehr sauren concentrirten Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Goldchlorid bei 100° mit einander mengte. Dieses Verfahren ist aber der Gesundheit leicht sehr nachtheilig, bei der heftigen Einwirkung der Lösungen ist ein Verspritzen und Ueberschäumen nur durch Vorsicht zu vermeiden, und aufserdem bleibt leicht etwas Gold gelöst, wenn nicht alle Verhältnisse vollkommen richtig getroffen sind. Das Präparat ist nicht vorzüglicher, als bei der oben erwähnten Fällung durch Eisenvitriol. — Salpetersaures Silberoxyd fällt ein Gemenge von Chlorsilber und metallischem Gold, während die Salpetersäure in der Flüssigkeit bleibt.

Schwefelwasserstoff fällt aus den sauren Goldlösungen dunkelbraune Flocken von Goldsulfid (Au_2S_3), die Fällung ist bei 30000 Verdünnung noch als bräunliche Färbung wahrnehmbar, erst bei 80000facher Verdünnung kaum mehr sichtbar. Der Niederschlag zieht sich beim Trocknen in der Wärme stark zusammen und wird schwarz. Unterschwefligsaures Natron, in überschüssige Goldchloridlösung gegossen, fällt Schwefelgold; Jodkalium Goldjodür und Jod.

Concentrirte Schwefel-, Phosphor- und Arsen-Säure schlagen aus neutralen conc. Goldchloridlösungen in der Kälte Goldchlorid nieder, beim Erhitzen bis zu 150° entweicht Chlor und es entsteht ein Gemenge von Chlorür und metallischem Gold.

Die Alkalien, alkalischen Erden, sowie Bittererde und Zinkoxyd in unzureichender Menge zu neutralen Chloridlösungen hinzugefügt, verdunkeln zuerst nur die Färbung der Lösung, nach einigen Stunden aber bildet sich ein rothgelber Niederschlag von Goldoxydhydrat, das aber stets goldchlorid- und goldoxydalkalihaltig ist. In der überstehenden Flüssigkeit sind aufser dem unzersetzten Goldchlorid die Doppelverbindungen der basischeren Chlormetalle mit dem Goldchlorid enthalten. Im Ueberschuss angewandt, fällen sie in der Kälte langsam, in der Hitze sogleich einen Theil des neutralen Goldchlorids als Goldoxyd, die Bittererde und

das Zinkoxyd Goldoxydhydrat. Die Niederschläge lassen sich durch Auswaschen nicht vollständig von den Fällungsmitteln befreien; auch bleibt ein Theil des Goldchlorids als Doppelverbindung gelöst. Wenn die Chloridlösung sehr salzsäurehaltig ist, so dass sich viel Chlormetall bildet, so kann selbst alles Gold als Doppelverbindung gelöst bleiben. Einfach und doppelkohlensaures Natron fällen das Goldchlorid in der Kälte nicht, sättigt man aber genau mit kohlensaurem Salz und kocht, so fällt der gröfste Theil des Goldoxyds nieder; den Rest kann man dadurch niederschlagen, dass man mit etwas kohlensaurem Natron übersättigt und in der Hitze mit Schwefelsäure neutralisirt. Ammoniak, kaustisches wie kohlensaures, fällt aus Goldchloridlösung Knallgold, es bleibt dabei um so mehr Gold in Auflösung, je mehr Ammoniak angewandt und je gröfser die Menge des gebildeten Salmiaks ist. — Phosphorsaures Natron, Ferrocyan- und Ferridcyankalium fällen die Goldlösungen nicht.

Viele organische Stoffe reduciren das Goldchlorid zum Theil zu metallischem Gold, zum Theil verbinden sie sich mit dem Oxyd zu rothen Verbindungen. — Oxalsäure schlägt im Dunkeln langsam, schneller im Licht, und in der Wärme alles Gold aus der Goldchloridlösung unter Kohlensäurebildung nieder. Viele andere organischen Säuren und Stoffe bilden damit in der Kälte unlösliche rothe Verbindungen, reduciren es aber in der Wärme zu Metall. Die dabei entstehenden Producte sind nicht näher gekannt. Leinwand, Wolle, Seide, Epidermis, Horn färben sich damit im Lichte purpurroth, die entstandenen Verbindungen sind in Cyankalium löslich; man kann daher auf der Haut oder auf Leinwand mit Goldchlorid erzeugte Flecke durch Cyankaliumlösung hinwegnehmen. Bei Zusatz von Kalilauge fällen fast alle organischen Substanzen das Gold als schwarzes Metallpulver vollständig, auch Wärme beschleunigt diese Reaction. Man hat deshalb die Anwendung von Goldchloridlösung vorgeschlagen, um zu erkennen, ob ein Wasser organische Bestandtheile enthalte oder nicht[1]. (Dupasquier.)

Aether löst in der Kälte ganz neutrales Goldchlorid ohne Veränderung auf, bei 100° oder im Sonnenlicht reducirt sich die Lösung. Wird sie auf gut polirtem Stahl oder Eisen aufgetragen, so verfliegt der Aether und es entsteht eine dünne aber schön aussehende glänzende Vergoldung.

V.

Goldchlorid-Doppelsalze. Das Goldchlorid bildet mit den Chlorüren der meisten Metalle Doppelsalze, in denen sich sein Chlorgehalt zu dem der letzteren wie 3:1 verhält. Man stellt sie am besten dar durch Verdunsten der gemischten Lösungen. Im krystallisirten Zustande sind sie meist orangengelb und wasserhaltig, durch Verwittern werden sie blassgelb, im wasserfreien Zustande aber erscheinen sie meist intensiv roth.

Goldchlorid-Chlorammonium, $NH_4Cl + Au_2Cl_3 + 2 aq.$, ist ein in goldgelben durchsichtigen Nadeln krystallisirendes Salz, was an der Luft leicht verwittert, beim raschen Erwärmen zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt, und dabei Chlor und Salmiak zuletzt vollständig verliert. Bei vorsichtigem Erhitzen kann man das Schmelzen vermeiden und das Gold von der Form der Krystalle zurückbehalten. Wird dieses Salz in heifser Salpetersäure gelöst, so erhält man beim Abkühlen gelbe Krystalle, den

[1]) Journ. d. Chim. et d. Pharm. 3. Ser. XIII. S. 164. — Pharm. Centralbl. 1848. S. 314 und 1847. S. 447.

vorher beschriebenen ähnlich, beim weiteren Verdampfen erstarrt die Flüssigkeit zu einer dunkelrothen Krystallmasse. Löst man diese in absolutem Alkohol, so bleibt etwas metallisches Gold und Salmiak zurück und aus der dunkelrothen Lösung erhält man rothgelbe Krystalle, die bei 100⁰ tief dunkelroth werden, bei noch etwas höherer Temperatur schmelzen. Die erstarrte Masse zeigt sich unter dem Mikroskope aus Würfeln bestehend; Ammoniak giebt damit einen hellbraunen Niederschlag (Johnston).

Goldchlorid-Chlorbaryum. Die Verbindungen des Chlorbaryums, Chlorstrontiums, Chlormagnesiums, Chlorcalciums, Chlorzinks, Chlorcadmiums, Chlorkobalts und Chlornickels mit dem Goldchlorid sind sämmtlich gelbe prismatische Krystalle, alle wasserhaltig, an feuchter Luft meist leicht zerfliefslich. Das Calciumsalz enthält sechs, das Magnesiumsalz zwölf Aequivalente Krystallwasser; Eisenchlorür reducirt, wie bekannt, das Goldchlorid zu Metall, wenn es damit gemengt wird.

Goldchlorid-Chlorkalium. $K€l + Au_2€l_3 + 5$ aq. Die Krystalle dieses Salzes verwittern leicht und verlieren bei 100⁰ alles Krystallwasser. Bei etwas erhöhter Temperatur schmilzt es, giebt dabei Chlor aus und verwandelt sich in Chlorür-Chlorkalium; dieses ist geschmolzen, fast schwarz, an dem Rande erscheint es braun und durchsichtig, erkaltet ist es gelb, Wasser zerlegt es in Goldchlorid-Chlorkalium und metallisches Gold. Das Goldchlorid-Chlorkalium ist in Wasser und Alkohol sehr löslich und wird durch das Licht nicht zersetzt.

Goldchlorid-Chlornatrium, $Na€l + Au_2€l_3 + 4$aq. verändert sich an der Luft nicht und schmilzt leicht in seinem Krystallwasser. Das Lithiumsalz ist sehr zerfliefslich. *V.*

Goldchlorür, *Choretum aurosum*, $Au_2€l$ wird erhalten, wenn die Lösung des Chlorids zur Trockne verdampft und auf dem Sandbad längere Zeit unter Umrühren einer Temperatur von 180⁰—200⁰ ausgesetzt wird, bis sich kein Chlor mehr entwickelt. Bei höherer Temperatur bleibt nur reines Gold zurück. Das Chlorür ist eine gelblichweifse Salzmasse, die durch kaltes Wasser allmälig, durch heifses sogleich in Chlorid und metallisches Gold zerlegt wird. Mit Kalilauge übergossen, bildet sich Goldoxydul und Chlorkalium. *V.*

Goldchlorür-Doppelsalze. Wenn man zu einer Goldchloridlösung die Lösung eines unterschwefligsauren Salzes in kleinen Portionen hinzufügt (nicht umgekehrt, weil sich sonst Goldsulfid niederschlägt), so verliert das Chlorid die Hälfte seines Chlors. Es bildet sich Schwefelsäure und Chlormetall, was sich mit dem Goldchlorür zu leicht löslichen Doppelverbindungen vereinigt. Genauer gekannt ist nur das von Meillet dargestellte

Goldchlorür-Natriumchlorür. Nach der von ihm angestellten Analyse enthält es 2 Aeq. Kochsalz auf 1 Aeq. Gold, aber der Chlorgehalt wurde keiner der bekannten Chlorgoldverbindungen entsprechend gefunden. Man stellt es dar dadurch, dass man zu Goldchlorid so lange unterschwefligsaure Natronlösung setzt, bis die gelbe Farbe verschwunden ist, dann bis zur Krystallisation verdunstet, wo zuerst schwefelsaures und unterschwefligsaures Natron auskrystallisiren; zuletzt bilden sich kleine farblose Nadeln, die man durch Uebergiefsen mit absolutem Alkohol auf-

löst und daraus durch freiwilliges Verdunsten wieder anschiefsen lässt. Sie sind in Wasser leicht löslich; das Gold wird daraus durch Eisen-, Zinn- und Quecksilberoxydulsalze nicht gefällt, Schwefelwasserstoff schlägt aber daraus Goldsulfuret nieder. *V.*

Goldcyanid, *Cyanidum auricum*, Au_2Cy_3. Die Goldcyanverbindungen wurden von Ittner entdeckt, von Himly[1]) genauer untersucht. Das Goldcyanid kann erhalten werden, wenn man Goldcyanid-Cyankalium mit stärkeren Säuren versetzt, am besten, wenn man durch Zusatz von Kieselfluorwasserstoffsäure das Kali fällt, die Flüssigkeit von dem gallertartigen Niederschlage abgiefst und unter der Glocke der Luftpumpe neben Kalk und Schwefelsäure verdunstet. Noch leichter lässt es sich dadurch erhalten, dass man Goldcyanid-Cyankalium, in Wasser gelöst, so lange mit salpetersaurer Silberoxydlösung versetzt, als ein käsiger Niederschlag entsteht, der eine Doppelverbindung von Goldcyanid mit Cyansilber ist. Die Flüssigkeit enthält aufser dem gebildeten salpetersauren Kali nur noch das überschüssig zugesetzte salpetersaure Silberoxyd. Man wäscht den in Wasser unlöslichen Niederschlag vollkommen aus, rührt ihn mit Wasser an, setzt eine zur Zersetzung nicht ganz hinreichende Menge Salzsäure hinzu und lässt unter öfterem Umrühren längere Zeit stehen. Zur Beschleunigung des Processes darf man nur sehr gelinde Wärme anwenden, weil sonst die Salzsäure leicht die Bildung von Goldcyanür unter Blausäureentwickelung veranlasst, was sich sogleich durch eine gelbliche Färbung zu erkennen giebt. Beim Verdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit neben Schwefelsäure und Aetzkalk erhält man eine undeutlich krystallisirte Masse, welche meistens etwas Cyanür enthält, und dadurch gelblich gefärbt ist. Durch Auflösen in der geringsten Menge Wasser oder Alkohol und Verdunsten im leeren Raume erhält man schöne blättrige oder tafelförmige Krystalle, die aus der Luft keine Feuchtigkeit anziehen. Auch in Alkohol und Aether sind sie leicht löslich. Beim Abdampfen in der Wärme bildet sich stets etwas Cyanür. Das Cyanid enthält nach Himly 6 Aeq. Krystallwasser und schmilzt darin schon bei 50^0; bei etwas höherer Temperatur entweicht mit dem Wasser Blausäure, erst bei höherer Hitze entweicht Cyan und es bleibt Kohlengold, vielleicht Paracyangold zurück, welches an der Luft leicht ausgebrannt werden kann. Himly hat nur den Goldgehalt bestimmt, es wäre daher auch der Bereitungsweise gemäfs leicht möglich, dass die Krystalle blausaures Goldcyanid ($Au_2Cy_3 + HCy$ + 3 aq.) wären; diese Formel giebt nämlich den gleichen Goldgehalt, wie das Cyanid mit 6 Aeq. Krystallwasser (Au_2Cy_3 + 6 aq.). Das Entweichen von Blausäure zu Anfang des Erwärmens scheint diese Vermuthung zu unterstützen (Gmelin). Durch Oxalsäure wird selbst bei anhaltendem Kochen das Goldcyanid nicht reducirt. Eisenvitriol erzeugt, besonders beim Kochen einen gelben Niederschlag. Quecksilberchlorid bewirkt keine Fällung. Salpetersaures Quecksilberoxydul, sowie Quecksilberoxyd veranlassen die Bildung von Goldcyanür und Quecksilbercyanid. *V.*

Goldcyanid-Doppelsalze. Das Goldcyanid bildet mit den Cyanüren der electropositiveren Metalle Doppelverbindungen.

Goldcyanid-Ammoniumcyanür, $NH_4Cy + Au_2Cy_3$ + 2 aq.,

[1]) Ann. d. Chemie u. Pharm. XLII. 337.

erhält man durch gelindes Erwärmen von Goldoxydhydrat mit einer Auflösung von Cyanammonium, welche durch Destillation der gemischten Lösungen von Ferrocyankalium mit Salmiak dargestellt wird. Das Goldoxydhydrat löst sich rasch auf; verdunstet man nach vollständiger Sättigung die farblose klare Lösung im Wasserbade zur Trockne, so entweicht eine grofse Menge Ammoniak und eine Haut eines rostfarbenen Körpers scheidet sich ab. Dieser in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren unlösliche Körper ist wahrscheinlich Goldoxydammoniak und verpufft schwach beim Erhitzen. Man zieht den Salzrückstand mit Wasser aus und erhält bei dessen freiwilliger Verdunstung schöne 4- und 6seitige farblose durchsichtige Tafeln von Goldcyanid-Ammoniumcyanür, welche 2 Aeq. Wasser enthalten, was bei 100⁰ unter Milchweifswerden derselben weggeht. In stärkerer Hitze erzeugen sich die Producte der trockenen Destillation von Cyanammonium.

Goldcyanid-Kaliumcyanür, $K€y + Au_2€y_3$, wird am leichtesten erhalten, wenn 35 Thle. Gold in möglichst neutrales Chlorid verwandelt, in wenig Wasser gelöst und nach und nach zu einer erhitzten concentrirten Lösung von 46 Thln. reinen Cyankaliums gegossen werden. Die gelbe Farbe des Chlorids verschwindet augenblicklich und beim Erkalten schiefst das Cyanid in schönen farblosen tafelförmigen Krystallen an, die man durch Umkrystallisiren völlig rein erhält. Die Krystalle werden durch Verlust von Wasser an der Luft bald milchweifs, im leeren Raume über Schwefelsäure oder bei 100⁰ (Rammelsberg[1]) verlieren sie alles Krystallwasser. Bei abgeschlossener Luft erhitzt, giebt das Salz Cyan ab und es bildet sich Goldcyanür-Kalium, was leicht daran zu erkennen ist, dass Säuren aus seiner Lösung unter Blausäureentwickelung Goldcyanür niederschlagen. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt besonders beim Kocken einen gelblichen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd fällt das Gold vollständig, indem sich Goldcyanid-Cyansilber niederschlägt, was nicht in verdünnter Salpetersäure, aber in Ammoniak löslich ist. Das Salz enthält nach zwei Bestimmungen von Himly 1½ Aeq. Krystallwasser.

Goldcyanid-Silbercyanür, $Ag€y + Au_2€y_3$, entsteht bei der Fällung von Goldcyanidkalium durch salpetersaure Silberoxydlösung. Es ist ein käsiger, gelblicher, in Wasser vollkommen unlöslicher, an dem Lichte dunkler werdender Niederschlag, der sich auch nicht in Salpetersäure, wohl aber in Ammoniak löst.

Goldcyanür, *Cyanuretum Aurosum*, $Au_2€y$. Die neutrale Goldchloridlösung wird durch Cyankalium nicht gefällt, gleichgültig, welches Salz man im Ueberschuss anwendet, indem lösliches Goldcyanürkalium gebildet wird (Rammelsberg). Ist aber die Lösung nicht ganz neutral, oder setzt man etwas Salzsäure hinzu, so entsteht bei dem ersten Zusatz von Cyankalium ein gelber krystallinischer Niederschlag von Goldcyanür. Es ist löslich in einem Ueberschuss von Cyankalium.

Man stellt es dar durch Vermischen von Goldcyanürkaliumlösung mit Salz- oder Salpetersäure und Verdampfen zur Trockne im Wasserbad, wobei gleich anfangs das meiste Gold als gelbes krystallinisches, aus dünnen Blättchen bestehendes Goldcyanür ausgefällt wird. Aus dem Rückstand zieht man durch Wasser das Chlorkalium aus und trocknet das zurückgebliebene Salz, was feucht durch Sonnenlicht sich dunkler

[1] Pogg. Ann. XLII. S. 134.

färbt, trocken aber dagegen unempfindlich ist (Himly). Man erhält es auch durch Versetzen von Goldchlorid mit Quecksilbercyanid, Verdampfen der Lösungen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol (Desfosses). Es ist geruch- und geschmacklos, luftbeständig, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, unangreifbar durch die einfachen Säuren; Kalilauge zersetzt es in der Kälte nicht, beim Sieden reducirt sich Gold und Goldcyanürkalium wird gebildet. Schwefelwasserstoff wirkt nicht darauf, Schwefelammonium löst es allmälig auf und Säuren fällen daraus Schwefelgold. Schon bei schwacher Glühhitze zerlegt es sich in Gold und Cyangas. *V.*

Goldcyanür-Ammoniak. Nach Curty löst sich das Goldcyanür in warmem kaustischem Ammoniak leicht und setzt sich beim Erkalten in grauen schimmernden Schuppen daraus ab. Schon bei geringer Temperaturerhöhung entweicht daraus das Ammoniak, auch kann es durch Salzsäure ausgezogen werden.

Goldcyanür-Doppelsalze. Das Goldcyanür verbindet sich leicht mit anderen Cyanüren zu Doppel- und Tripelverbindungen.

Goldcyanür-Ammoniumcyanür, $NH_4Cy + Au_2Cy$, wird durch Versetzen einer concentrirten Goldcyanürkalium-Lösung mit schwefelsaurem Ammoniak, Fällung der schwefelsauren Salze durch Alkohol und freiwilliges Verdunsten der alkoholischen Lösung als eine aus Krystallnadeln bestehende Kruste erhalten. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, enthält kein Wasser und zerlegt sich bei einer Temperatur von 200—250° unter Beibehaltung der Krystallform in entweichendes Cyanammonium und zurückbleibendes Cyangold.

Goldcyanür-Kaliumcyanür, $KCy + Au_2Cy_3$. Man erhält es am besten nach Himly durch Auflösen von 7 Thln. Gold in Königswasser und Niederschlagen desselben durch einen Ueberschuss von Ammoniak. Das entstehende Knallgold wird gut ausgewaschen und in eine heiße wässerige Lösung von 6 Thln. Cyankalium eingetragen, in die man zuletzt das Filtrum selbst wirft. Es löst sich sogleich farblos auf. Hat man eine recht concentrirte Cyankaliumlösung angewandt, so krystallisirt die bei weitem gröfste Menge beim Erkalten heraus in grofsen prismatischen zusammengewachsenen Krystallen, die man durch Lösen in ihrem doppelten Gewicht siedenden Wassers umkrystallisirt, da sie in heifsem Wasser viel löslicher als in kaltem sind. Durch Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure erhält man aus den Mutterlaugen alles Gold als unlösliches Goldcyanür.

Das Goldcyanürkalium ist farblos, luftbeständig, von salzig süfslichem, hintennach metallischem Geschmack, löslich in 7 Thln. kaltem und ½ Thl. siedendem Wasser; Alkohol löst nur wenig, Aether nichts davon auf. Durch Quecksilberchlorid wird es namentlich in der Hitze vollständig zerlegt. Es bildet sich dabei in der Kälte ein hellgelber, in der Hitze dunkler werdender Niederschlag, der nichts weiter als Goldcyanür ist, während Quecksilbercyanid und Chlorkalium sich lösen. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen käsigen Niederschlag von weifser Farbe, der eine Verbindung von Gold- und Silbercyanür zu seyn scheint, da er ganz weifs ist und sich nicht völlig in Ammoniak löst.

Das Goldcyanürkalium ist eine für die galvanische Vergoldung ausgezeichnet werthvolle Verbindung.

Mit Chlormangan, Zink, Zinn, salpetersaurem Kupferoxyd und es-

sigsaurem Bleioxyd giebt die Goldcyanürkaliumlösung weifse Niederschläge. (Glassford und Napier). *V.*

Goldjodid, *Jodidum auricum* Au_2I_3, wird nach Johnston erhalten durch Eintröpfeln von Goldchloridlösung in verdünnte Jodkaliumlösung. Die Flüssigkeit wird anfangs grün durch Bildung von löslichem Jodkalium-Goldjodid ($4\,KI + Au_2Cl_3 = 3\,KCl + KI . Au_2I_3$), aber bei Zusatz von mehr Goldchlorid bildet sich ein dunkelgrüner Niederschlag von Goldjodid [$3(KI . Au_2I_3) + Au_2Cl_3 = 3\,KCl + 4\,Au_2I_3$]. Er ist in Wasser unlöslich und lässt sich ohne bedeutende Zersetzung kalt auswaschen, beim Trocknen aber verdampft Jod, es entsteht Jodür, und zuletzt bleibt reines Gold zurück. Durch Alkalien und Erden wird es zerlegt, durch Ammoniak eine explodirende Verbindung erzeugt. In Jodwasserstoffsäure ist das feuchte Jodid mit dunkel rothbrauner Farbe löslich. Diese Lösung liefert bei freiwilligem Verdunsten schwarzgrüne nadelförmige Krystalle, die sich an der Luft purpurn färben; ob dieselben reines Goldjodid oder jodwasserstoffsaures Goldjodid sind, ist nicht untersucht worden. Auch durch Versetzen von Goldchlorid mit Jodwasserstoffsäure oder durch Auflösen fein vertheilten Goldes in jodhaltiger Jodwasserstoffsäure erhält man dieselbe Verbindung.

Mit basischeren Jodüren verbindet sich das Goldjodid zu Doppelverbindungen. Werden 3 Aeq. Jodkalium mit 1 Aeq. Goldjodid zusammengemischt und mit wenig Wasser übergossen, so entsteht eine dunkelgefärbte Lösung, die bei freiwilliger Verdunstung schwarze, glänzende, nadelförmige, wasserfreie, nach der Formel $KI + Au_2I_3$ zusammengesetzte Krystalle absetzt. Diese werden durch Wasser zerlegt in Kaliumsuperjodid und Gold; in Jodkaliumlösung und Jodwasserstoffsäure sind sie aber unzersetzt löslich.

Auch die entsprechenden Natrium- und Ammonium-Doppelverbindungen sind dargestellt worden. Sie krystallisiren über Schwefelsäure in stark glänzenden, schwarzen, vierseitigen Prismen. Das Natriumsalz zerfliefst besonders leicht an der Luft. *V.*

Goldjodür, *Jodetum aurosum*, Au_2I, wird nach Fordos erhalten, wenn man zu einer neutralen Goldchloridlösung eine frisch bereitete Lösung von Eisenjodür setzt, so lange dadurch eine Fällung hervorgebracht wird. Im Ueberschuss ist der entstehende Niederschlag löslich. Man wäscht ihn durch mehrmaliges Uebergiefsen mit kaltem Wasser, bringt ihn auf ein Filtrum und setzt ihn, vor Licht geschützt, 3—4 Tage lang einer Temperatur von 30—35° aus, wobei mit niedergefallenes Jod verdampft. Auch kann man ihn mit etwas Weingeist rasch abwaschen, um das Jod zu lösen, dann mit Wasser den Weingeist entfernen und bei gelinder Wärme trocknen, aber er erleidet dabei leicht eine theilweise Reduction. Statt des Eisenjodürs kann man Jodkalium anwenden, es muss aber vollkommen frei von freiem Alkali seyn, weil dieses das Jodür leicht zu metallischem Gold reducirt, indem sich Jodkalium und jodsaures Kali bilden. Wird die nur wenig überschüssiges Jodkalium haltige Flüssigkeit mit dem Niederschlag erhitzt, so löst er sich theilweise auf. Beim Erkalten scheiden sich Krystallflittern ab; die zuerst niederfallenden sind fast reines Gold, die späteren werden immer jodreicher.

Durch Uebergiefsen von Goldchlorür mit Jodkaliumlösung erhält

man nach Johnston das Goldjodür leicht rein. Es wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Das Goldjodür bildet sich aufserdem durch Behandlung von Goldoxyd mit Jodwasserstoffsäure, indem Wasser entsteht und Goldjodür nebst Jod niedergeschlagen werden ($Au_2O_3 + 3HI = 3HO + Au_2I + 2I$) (Pelletier), ferner durch Kochen von feinzertheiltem Gold mit Jodwasserstoffsäure unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure (Pelletier), oder mit Jod gemengt durch Fällung einer nicht zu concentrirten ganz neutralen Lösung von Goldchlorid mit neutraler Jodammoniumlösung und Zusatz von $1/3$ Vol. Weingeist. Man giefst die Flüssigkeit von dem dunkelgefärbten Niederschlag ab und wäscht ihn mit Weingeist aus, bis er fast weifs geworden (Meillet).

Das Goldjodür ist je nach der Bereitungsweise nicht ganz gleich gefärbt, weifslich citronengelb bis grüngelb; es enthält in Folge seiner geringen Beständigkeit leicht einen Ueberschuss an Gold. Im trockenen Zustande zersetzt es sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, bei 60° etwa schon in einigen Tagen, bei 120° aber sogleich in Gold und Joddampf. Wasser und nicht zu concentrirte Säuren wirken in der Kälte wenig, aber schon unter der Siedhitze des Wassers sehr stark darauf ein. Brom zerlegt es sehr rasch, indem sich Goldbromid bildet, ebenso Chlorgas, Chlorwasser wirkt langsamer ein. Kalilauge reducirt das Gold unter Bildung von jodsaurem Kali und Jodkalium. Jodkalium im Ueberschuss zerlegt es ebenfalls unter Abscheidung von Gold und Bildung einer Doppelverbindung von Goldchlorid und Chlorkalium. Organische Substanzen veranlassen meistens eine baldige Reduction der Verbindung. *V.*

Goldglätte ist synonym mit Bleiglätte, Silberglätte, Glätte (s. Bleioxyd). Auf manchen Hüttenwerken pflegt man jedoch diejenige Glätte vorzugsweise Goldglätte zu nennen, welche durch Abtreiben goldhaltigen Werkbleies erhalten wurden. *Th. S.*

Goldmacherkunst s. Alchemie. Bd. I. S. 176.

Goldoxyd, *Oxydum Auricum*, *Peroxide d'or*, Au_2O_3. Die beste Methode, das Goldoxyd, welches seinem Verhalten zu basischeren Oxyden nach ebensowohl Goldsäure genannt werden könnte, darzustellen, besteht nach Pelletier darin, dass man zu in Wasser gelöstem Goldchlorid gebrannte Magnesia in geringem Ueberschuss hinzufügt und damit so lange digerirt, bis das meiste Gold als Oxydhydrat gefällt worden ist; in der Lösung bleibt etwas Goldoxyd an Talkerde gebunden. Auch durch Kochen von Goldchlorid mit einer gerade hinreichenden Menge von kohlensaurem Natron, so lange noch der Niederschlag sich vermehrt, Filtriren, Uebersättigen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und Neutralisiren in der Hitze mit Schwefelsäure, erhält man alles Gold als Oxyd (Figuier). Den Niederschlag wäscht man zuerst mit Wasser, dann mit concentrirter Salpetersäure aus, um ihm den Rest der Talkerde oder des Alkalis zu entziehen. Auch kann man Zinkoxyd statt der Talkerde wählen. Wenn man kaustisches Alkali oder Barytwasser zur Fällung anwendet, so muss man weniger davon nehmen, als zur Aufnahme alles Chlors erforderlich ist, weil sonst viel Goldoxyd-Alkali gelöst bleibt. Sind die Lösungen concentrirt, so erhält man sogleich dunkles wasserfreies Oxyd, aus dem man nicht durch Wasser, wohl aber durch Salpetersäure alles Alkali ausziehen kann. Bei 100° getrocknet, zieht es

sich stark zusammen, wird ganz schwarz und meistens theilweise reducirt. Diese theilweise Reduction findet selbst bei der Aufbewahrung im Dunkeln, aber noch schneller im Lichte Statt. Beim Erhitzen verliert es noch vor dem Glühen seinen Sauerstoff vollständig und hinterlässt reines Gold.

In Salzsäure ist das Goldoxyd (soweit es beim Trocknen nicht reducirt wurde) leicht löslich. *V.*

Goldoxydammoniak, Knallgold, *Aurum fulminans*, $2\,NH_3 . Au_2O_3$ oder $NH_3 . Au_2N + 3\,HO$ (Dumas). Wird Goldoxydhydrat mit kaustischem, schwefelsaurem, salzsaurem oder salpetersaurem Ammoniak übergossen, so verwandelt es sich in die Knallgold genannte, leicht explodirende Verbindung. Sie wird ebenfalls durch Fällen von Goldchlorid mit kohlensaurem oder kaustischem Ammoniak erhalten. Je mehr Säure die Lösung enthält und je mehr überschüssiges Ammoniak man anwendet, desto mehr Gold bleibt in der Flüssigkeit. Man wäscht es zuerst mit kaltem, dann mit heifsem ammoniakhaltigem, zuletzt mit siedendem Wasser so sorgfältig als möglich aus, wodurch seine Fähigkeit zu verpuffen bedeutend erhöht wird. Nach der ersten Bereitungsart ist es ein grünes, nach der zweiten ein braungelbes Pulver, was scharf getrocknet schon bei der leichtesten Berührung mit furchtbarer Heftigkeit explodirt; schon das Reiben mit einem Papierstreifen kann das Verpuffen veranlassen. Es zersetzt sich hierbei in metallisches Gold, Stickgas, Ammoniak und Wasser. Beim Erwärmen verpufft es erst bei 143° und wird kurz vorher schwarz. Erhitzt man es mehrere Stunden bis 130°, und dann allmälig steigend bis 160°, so lässt es sich zuletzt, ohne zu verpuffen, glühen und reines Gold bleibt zurück. Von Schwefelwasserstoffwasser und Zinnchlorürlösung wird es zerlegt. In concentrirter Schwefelsäure verändert es sich erst, wenn die Wärme bis zum Sieden gesteigert wird. Salzsäure verändert es nicht und löst nur wenig davon auf, Kali schlägt das Gelöste als Knallgold wieder nieder. Wässerige Alkalien, die meisten Säuren, so wie Alkohol verändern das Knallgold selbst beim Erwärmen nicht.

V.

Goldoxydhydrat. Aus den Goldchloridlösungen kann man auf die bei dem Goldoxyd näher beschriebenen Weisen durch Kali oder Talkerde in der Kälte Goldoxydhydrat als braune Flocken fällen; bei Anwendung der Methode von Figuier mit kochendem kohlensaurem Natron erhält man gelbe Flocken, welche 29 Proc. Wasser enthalten. Man wäscht mit verdünnter Salpetersäure, zuletzt mit Wasser vollkommen aus und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Es bildet zusammenhängende Stücke mit Glasbruch, schrumpft bei erhöhter Temperatur stark zusammen und verliert, indem es dunkel wird, sein Hydratwasser, wobei es sich theilweise reducirt. Es löst sich in starker Salpetersäure und in Schwefelsäure etwas auf, beim Abdhmpfen fällt erst Goldoxyd, dann schwarzes Oxyd und Metall nieder, auch Wasser schlägt alles Goldoxyd aus diesen Lösungen nieder. Goldoxydhydrat mit Kalilauge gekocht, löst sich zum Theil mit gelber Farbe darin auf, Salpetersäure schlägt daraus Goldoxydhydrat nieder. Es wird durch Kochen mit weingeistiger Kalilösung zu Metall in glänzenden freien Schuppen reducirt, die zur Miniaturmalerei verwendbar sind. Das Goldoxyd muss bis zu 245° erhitzt

werden, ehe es seinen Sauerstoff verliert. Das Goldoxydkali soll nach Elkington zur galvanischen Vergoldung besonders geeignet seyn.

V.

Goldoxydsalze. Schon bei Goldoxydhydrat wurde der losen Verbindungen erwähnt, die dasselbe mit concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure einzugehen vermag. Selensäure löst unter Bildung von seleniger Säure nach Mitscherlich Gold auf. Alle diese Verbindungen sind aber kaum gekannt und noch nicht untersucht. *V.*

Goldoxydul, Goldsuboxydul, *Protoxide d'or*, Au_2O, erhält man durch Uebergiefsen von Chlorür mit Kalilauge in der Kälte als grünes Pulver (Berzelius). Ein Theil löst sich in der Kalilauge, wird aber bald reducirt und setzt sich an den Wänden des Gefäfses als metallisches Gold ab. Nach Figuier soll man es als violettes Pulver bekommen, wenn man die Lösung von Goldchlorid durch salpetersaures Quecksilberoxydul zerlegt. Es zersetzt sich erst bei 250°, und soll sich sowohl mit Säuren, wie mit Alkalien verbinden. Wird es mit Ammoniak übergossen, so bildet sich ein violetter Körper, der beim Erhitzen verpufft. Es sind aufser den von Himly[1]) untersuchten Doppelsalzen mit schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natron keine Sauerstoffsalze dieses Oxydes bekannt. *V.*

Goldprobe. Goldhaltige Erze und Kunstproducte werden durch die Kapellenprobe auf ganz ähnliche Weise untersucht, wie silberhaltige (s. Silberprobe). Das hierbei ausgebrachte Goldkorn ist jedoch nie vollkommen rein, sondern vorzüglich durch gröfsere oder geringere Quantitäten Silber, nicht selten auch durch Kupfer und Spuren anderer Metalle verunreinigt, weshalb es einer weiteren Behandlung unterworfen werden muss. Will man seinen Feingehalt mit gröfstmöglichster Genauigkeit bestimmen, so ist es nothwendig, dass der eigentlichen oder Hauptprobe eine vorläufige vorangehe.

Die vorläufige Probe hat zum Zweck, den ungefähren Goldgehalt des unreinen Goldes zu ermitteln. Zu diesem Ende schmilzt man das goldhaltige Korn — je nachdem es eine tief gelbe, licht gelbe oder weifse Farbe besitzt — mit dem Dreifachen, Doppelten oder Gleichen seines Gewichtes an Silber und mit etwa dem Zehnfachen seines Gewichtes an Blei zusammen. Dies geschieht unter der Muffel auf einer gewöhnlichen Kapelle von Knochenasche und ausgelaugter Holzasche, wie sie zu Silberproben angewandt wird. Nach dem Einschmelzen wird die Legirung sogleich bis zum Zurückbleiben des Goldsilbers abgetrieben. Das Korn desselben wird nach dem Erkalten aus der Kapelle genommen, dünn ausgeplattet und zu einem Röllchen geformt, welches man in einem kleinen Glaskolben so lange mit nicht ganz concentrirter Salpetersäure digerirt, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln. Man erhitzt nun die Flüssigkeit bis zum Kochen, lässt sie darauf erkalten und giefst sie vorsichtig von dem gewöhnlich in der Gestalt des Röllchens zurückgebliebenen porösen Golde ab, welches man gut auswäscht, trocknet, glüht und wiegt.

Die Hauptprobe ist der vorläufigen sehr ähnlich, und unterscheidet sich hauptsächlich nur dadurch von derselben, dass die Goldsilber-Legi-

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. LIX. S. 95.

rung von einer bestimmteren Zusammensetzung hervorgebracht wird, wozu eben die vorläufige Probe die nöthigen Daten liefert. Ein anderes ausgebrachtes Goldkorn wird nämlich mit so viel Silber zusammengeschmolzen, dass die Legirung auf 1 Gwthl. Gold nahe $2\frac{1}{2}$ — 3 Gwthl. Silber enthält. Auch dies Zusammenschmelzen geschieht auf der Kapelle mit dem nöthigen Bleizusatze, welcher darauf durch Abtreiben wieder entfernt wird. Das ausgeplattete und zusammengerollte Goldsilber wird nun 15—20 Minuten mit Salpetersäure von 22° Beaumé (1,166—1,1864 spec. Gew.) gekocht, worauf man die Solution abgiefst und durch Salpetersäure von 32° B. (1,26—1,296 spec. Gew.) ersetzt, mit welcher das Kochen noch etwa 7—8 Minuten fortgesetzt wird. Das poröse Goldröllchen bringt man nach dem Auswaschen in einen Platintiegel, fügt ein Stückchen wasserfreies saures schwefelsaures Kali hinzu und erhitzt bis zum Schmelzen des letzteren und bis keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr aufsteigen. Hierdurch werden die letzten Antheile Silber, welche man durch Behandlung mit Salpetersäure nicht zu entfernen vermag, aus dem Golde extrahirt. Die erkaltete Salzmasse, welche das Gold umgiebt, besteht aus neutralem schwefelsaurem Kali und einer geringen Menge schwefelsaurem Silberoxyd. Um diese Masse schnell und vollständig aufzulösen und das Gold aus derselben zu befreien, ist es am besten, sie im Platintiegel mit Schwefelsäure zu übergiefsen und so lange zu erhitzen, bis die Auflösung erfolgt ist. Das nun gebildete saure schwefelsaure Kali kann leicht durch vorsichtig hinzugefügtes Wasser entfernt werden. Das gut ausgewaschene, getrocknete und geglühte Gold wird darauf gewogen. —

Besitzt das durch die Kapellenprobe ausgebrachte Korn nur einen sehr geringen Goldgehalt, so werden die Manipulationen bei der vorläufigen Probe dadurch sehr erschwert, dass man nach dem Kochen mit Salpetersäure das Gold gewöhnlich nicht in Gestalt eines zusammenhängenden Röllchens, sondern als feines Pulver erhält. Bei einiger Vorsicht ist man jedoch im Stande, das Gewicht desselben hinreichend genau zu bestimmen. Eine andere, wesentlichere Schwierigkeit findet aber bei der Hauptprobe Statt, wenn man 1) von der auf Gold zu untersuchenden Substanz nur eine geringe Menge besitzt, und wenn 2) diese Substanz nur sehr wenig Gold enthält. Man bekommt dann durch die Hauptprobe zuweilen eine so kleine Quantität Gold, dass eine genaue Gewichtsbestimmung derselben nicht gut vorgenommen werden kann. In diesem Falle wäre es vielleicht vorzuziehen, das Gewicht dieses Goldes nicht direct durch Wägung, sondern auf eine Art zu bestimmen, wie sie von O. Henry[1]) in Vorschlag gebracht worden ist. Das ausgebrachte reine Gold wird nämlich nach ihm mit Königswasser behandelt und die Solution vorsichtig bis fast zur Trockne eingedampft, der rubinrothe Rückstand in Wasser gelöst und mit seinem fünf- bis sechsfachen Gewichte doppelt kohlensaurem Kali oder Natron, welches zuvor ebenfalls in Wasser gelöst wurde, vermischt. Man erhitzt darauf die Mischung, bringt sie in ein Glas mit eingeriebenem Stöpsel und setzt eine zur Fällung des Goldes mehr als hinreichende Menge feinzertheilten metallischen Kupfers hinzu, welches vorher in Wasserstoffgas ausgeglüht werden ist, schüttelt die Flüssigkeit wiederholt und schreitet nach Verlauf einer Stunde zur weiteren Behandlung derselben. Sie wird jetzt mit Schwefelsäure schwach

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. LIII. S. 364.

übersättigt, wodurch das zuvor entstandene kohlensaure Kupfer aufgelöst wird, nicht aber das noch vorhandene metallische Kupfer. Man filtrirt und giefst in die Flüssigkeit tropfenweise eine verdünnte Solution von Kaliumeisencyanid, bis kein rothbrauner Niederschlag von Cyaneisenkupfer mehr entsteht. Es geschieht dies unter ähnlichen Vorsichtsmafsregeln, wie das Hinzufügen der verdünnten Kochsalzauflösung bei der Silberprobe auf nassem Wege (s. Silberprobe).

Aus der Menge der verbrauchten Kaliumeisencyanid-Solution bestimmt man die Quantität des aufgelösten Kupfers, und da diese ein Aequivalent des ausgefällten Goldes ist, so ergiebt sich daraus auch die Menge des letzteren. *Th. S.*

Goldpurpur (Cassius'scher Goldpurpur — *Purpura Cassii*). Ein zuerst von Cassius in Leyden im Jahre 1683 dargestelltes Goldpräparat, welches seinen Namen von der Purpurfarbe erhielt, die es sowohl — unter gewissen Umständen — selbst besitzt, als auch Glasflüssen ertheilt, mit denen es zusammengeschmolzen wird. Ueber die beste Darstellungsweise dieses Präparates und seine wahre Zusammensetzung befand man sich lange Zeit in Ungewissheit. In Betreff der ersteren hat man jetzt die nöthigen Aufschlüsse erlangt; in Betreff der letzteren sind aber immer noch nicht alle Zweifel gehoben. Zwar ist es ausgemacht, dass der Goldpurpur aus Gold, Zinn und Sauerstoff besteht, allein in welcher Proportion und Art diese drei Stoffe in ihm vereinigt sind, ist bis jetzt nur wahrscheinlich gemacht, aber nicht vollkommen erwiesen. — Die älteren Vorschriften zur Darstellung des Goldpurpurs stimmen alle darin mit einander überein, dass man zu einer verdünnten Auflösung von Goldchlorid eine Auflösung von Chlorzinn setzt, wobei sich entweder ein dunkelpurpurfarbener oder ein brauner Niederschlag bildet, welcher letztere die Glasflüsse mitunter gar nicht oder doch nicht intensiv purpurfarben färbt. Diese Unsicherheit in der Darstellung des Goldpurpurs wurde erst in neuerer Zeit von Fuchs beseitigt, indem derselbe zeigte, dass man hierzu weder reines Zinnchlorid noch Zinnchlorür, sondern Zinnsesquichlorür — welches man als aus 1 At. Zinnchlorid und 1 At. Zinnchlorür bestehend betrachten kann — anwenden müsse. Zinnchlorid bringt in einer Goldchlorid-Solution keinen, Zinnchlorür dagegen einen braunen Niederschlag hervor, welcher die Eigenschaft, Glasflüsse rubinroth zu färben, nicht besitzt. Ferner ist est erforderlich, dass die Goldchlorid-Auflösung völlig frei von Salpetersäure ist. Um dies zu erreichen, muss sie mit einem Ueberschuss an Salzsäure im Wasserbade eingedampft werden, worauf man den Rückstand wieder in Wasser auflöst und die Lösung mit vielem Wasser verdünnt. Sie besitzt den richtigen Grad der Verdünnung, wenn ein Tropfen der Zinnsesquichlorür-Auflösung darin einen Niederschlag hervorbringt, der sich beim Umrühren mit rosenrother oder purpurrother Farbe in der Flüssigkeit vollständig auflöst, widrigenfalls die Verdünnung nicht grofs genug war und daher mehr Wasser hinzugefügt werden muss. Zur so vorbereiteten Goldsolution setzt man die Auflösung des Zinnsesquichlorür in kleinen Portionen und unter fortwährendem Umrühren, bis fast sämmtliches Goldchlorid zersetzt ist. Ein Ueberschuss an Zinnsesquichlorür ist zu vermeiden. Die Flüssigkeit erscheint jetzt im darauffallenden Lichte braun, im durchfallenden aber klar und tief purpurroth. Nach etwa 24 Stunden hat sich der Purpur daraus ab-

gesetzt, und die Flüssigkeit ist nun farblos oder besitzt einen schwachen Stich in's Rosenrothe, von einer geringen Menge noch nicht ausgefällten Purpurs herrührend. Der Niederschlag wird filtrirt und gut ausgegewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit ist durchaus farblos, auch wenn sie vorher schwach rosenroth war, indem jene kleine Menge des suspendirten Niederschlages auf dem Filtrum zurückbleibt. Versucht man dagegen die Filtration früher vorzunehmen, so verstopfen sich die Poren des Filtrirpapiers sehr bald, und verzögern dadurch das Durchlaufen der Flüssigkeit in hohem Grade. — Capaun[1]) hat diese von Fuchs gegebenen Vorschriften noch schärfer zu fassen und dadurch die Darstellung eines möglichst vollkommenen Goldpurpurs noch mehr zu erleichtern gesucht. Derselbe giebt folgendes Verfahren an. Man füge zu 1 Gwthl. *Liquor ferri muriatici* der *Pharm. Bor.* 3 Gwthle. Wasser, hierauf so lange die Lösung von 1 Gwthl. Zinnchlorür in 6 Gwthle Wasser, bis die bräunliche Farbe der Eisensolution in eine grünliche übergegangen ist, und setze dann noch 6 Gwthle. Wasser hinzu. Andererseits löse man Gold in kochender Salzsäure, unter allmäligem Zusatze von Salpetersäure, jedoch so, dass der Ueberschuss der Säuren, besonders der Salpetersäure, möglichst vermieden wird, verdünne so weit, dass 1 Gwthl. Gold auf 360 Gwthle. Flüssigkeit kommt, und füge hierzu unter beständigem Umrühren so lange von der Zinnlösung, als noch ein Niederschlag erfolgt. Man erhält auf diese Weise von 100 Gwthln. Gold 312,5 Gewichttheile getrockneten Goldpurpur von ausgezeichneter Qualität. Die angegebene Bereitungsart des Zinnsesquichlorür mittelst Eisenchlorid rührt zum Theil schon von Fuchs her; Capaun hat die zweckmäfsigsten quantitativen Verhältnisse hierzu ermittelt. Das nach der Fällung in der Flüssigkeit enthaltene salzsaure Eisenoxydul ist ohne allen Einfluss auf den Goldpurpur.

Der auf solche Weise bereitete Goldpurpur hat im frisch gefällten, feuchten Zustande eine dunkelbraune Farbe, die beim Trocknen etwas heller wird. Zerreibt man den getrockneten Purpur zu einem feinen Pulver, so bekommt er einen bläulichen Schein. Geschah das Trocknen desselben bei 100° C., so enthält er noch ungefähr 7—8 Proc. chemisch. gebundenes Wasser, welches erst in der Glühhitze vollständig entweicht Der geglühte Purpur ist in der Farbe nicht merklich von dem bei 100° C. getrockneten verschieden. Mit einem Glasflusse zusammengeschmolzen, löst er sich vollständig darin auf und ertheilt demselben eine schöne rubinrothe Farbe. Er wird nicht allein zum Färben des Glases, sondern auch zum Malen auf Email und Porzellan benutzt.

Mehrfache Analysen haben herausgestellt, dass der Goldpurpur aus Gold, Zinn und Sauerstoff besteht, und zwar stets in einem solchen Verhältnisse, dass die ganze Sauerstoffmenge gerade hinreicht, um mit dem Zinn Zinnoxyd, SnO_2, zu bilden. Entweder muss also der Goldpurpur aus metallischem Gold und Zinnoxyd oder aus oxydirtem Gold und einer Oxydationsstufe des Zinnes zusammengesetzt seyn, welche weniger Sauerstoff enthält als das Zinnoxyd. Dass der Goldpurpur kein metallisches Gold enthält, wird durch folgende Umstände im hohen Grade wahrscheinlich gemacht. 1) Der frisch gefällte, noch feuchte Goldpurpur löst sich in kaustischem Ammoniak zu einer klaren purpurrothen Flüssigkeit auf, welche, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, ihre Farbe allmählig in

[1]) Erdmann's und Marchand's Journ. Bd. XXII. S. 152.

Blau umändert und zuletzt, unter Ausfällung metallischen Goldes, farblos wird. Die entfärbte Flüssigkeit enthält Zinnoxyd aufgelöst. 2) Reibt man Goldpurpur mit Quecksilber zusammen, so erleidet derselbe hierbei keine chemische Veränderung. Das Quecksilber extrahirt kein Gold daraus. 3) Eine Verbindung von einem Metalle mit einem Metalloxyde, wie sie der Goldpurpur unter jener Annahme darstellen würde, ist bisher ohne Beispiel. Betrachtet man also den Goldpurpur aus diesen Gründen als aus oxydirtem Gold und oxydirtem Zinn bestehend, so ist keine Combination wahrscheinlicher als $AuO.Sn_2O_3$, nämlich 1 At. eines Goldoxydes AuO und 1 At. Zinnsesquioxydul. Das Vorhandenseyn dieses letzteren im Goldpurpur wird zugleich dadurch motivirt, dass zur Darstellung eines guten Goldpurpurs die Anwendung von Zinnsesquichlorür erfordert wird. Zufolge einer solchen Zusammensetzung müsste der Goldpurpur 39,68 Proc. Gold enthalten. Oberkampf erhielt bei der Analyse eines mit möglichster Sorgfalt bereiteten Purpurs 39,82 Procent Gold. Andere Analytiker fanden hiervon theils geringere, theils gröfsere Quantitäten, was daher rührt, dass bei nicht ganz vorschriftsmäfsiger Bereitung entweder ein Gemenge von Goldpurpur mit Gold oder von Goldpurpur mit Zinnoxyd erhalten wird.

Mercadieu und Gay-Lussac haben einen interessanten Versuch angestellt, welcher der hier entwickelten Ansicht von der Zusammensetzung des Goldpurpurs nicht günstig zu seyn scheint. Sie schmolzen Gold und Zinn das eine Mal mit Zink, das andere Mal mit Silber zusammen und behandelten diese Legirungen mit Salpetersäure, wodurch sich in beiden Fällen braune Rückstände bildeten, welche Aehnlichkeit mit Goldpurpur besafsen und Glasflüssen beim Zusammenschmelzen damit eine rubinrothe Farbe ertheilten. Dass sich dass Gold in diesen braunen Rückständen in metallischer Gestalt befand, scheint nicht zweifelhaft zu seyn [1]). Doch muss hierbei bemerkt werden, dass allerdings auch metallisches Gold, wenn es mit Glasflüssen zusammengeschmolzen wird, dieselben unter gewissen Umständen rubinroth färbt. Hierdurch ist jedoch keineswegs bewiesen, dass in einem auf diese Weise roth gefärbtem Glase sich das aufgelöste Gold im metallischen Zustande befindet, sondern es ist wahrscheinlicher, dass sich ein kieselsaures AuO gebildet hat, welches natürlich noch leichter entstehen muss, wenn man $AuO.Sn_2O_3$ mit einem Glasflusse zusammenschmilzt. *Th. S.*

Goldsäure, *Acide peraurique*, Au_2O_5? durch längeres Kochen von neutraler Goldchloridlösung mit kaustischem Kali erhält man unter Abscheidung von Goldoxydul und ohne jede Gasentwickelung eine Lösung von goldsaurem und Goldoxyd-Kali (nach Figuier); setzt man hierzu Chlorbaryum und fällt dann durch Zusatz von Barytwasser, so entsteht erst ein gelber, dann ein grüner Niederschlag. Wird dieser durch Schwefelsäure zerlegt, so bleiben Goldoxyd und schwefelsaurer Baryt ungelöst und die Flüssigkeit hält Goldsäure gelöst. Bei 60^0 bis 65^0 zersetzt sich diese Lösung unter Sauerstoffentwickelung und Absatz von Gold (Figuier). Berzelius hält es für zweifelhaft, dass eine solche höhere Oxydationsstufe bestehe [2]). *V.*

---

[1]) Mercadieu und Gay-Lussac untersuchten dies nicht näher.
[2]) Vergl. Berzelius Jahresbericht. XXV. S. 199.

Goldschaum (Blattgold — *feuille d'or* — *leaf gold*). So wird das gewöhnlich bis zur Dicke von etwa $^1/_{160000}$ bis $^1/_{180000}$ Zoll ausgehämmerte Gold genannt. Ganz reines Gold eignet sich hierzu, wegen seiner aufserordentlichen Dehnbarkeit, am besten; das Gold der holländischen Ducaten (23 Karat 7 Grän fein) lässt sich nicht so dünn ausschlagen. Das zum Ausschlagen bestimmte Gold wird zuerst durch Walzen bis zu einer Dicke von ½ Linie gebracht, darauf zwischen Pergamentblättern und zuletzt zwischen Goldschlägerhäutchen ausgehämmert. **Unächtes Blattgold** (*Dutch gold*), auch wohl vorzugsweise Goldschaum genannt, wird aus rothem Messing (ungefähr 11 Gwthle. Kupfer und 2 Gwthle. Zink) geschlagen. Dasselbe lässt sich natürlich bei weitem nicht so dünn darstellen, wie das ächte. *Th. S.*

Goldscheidewasser s. **Aqua regis**. Bd. I. S. 455.

Goldscheidung. Hierunter versteht man den im Grofsen ausgeführten Process der chemischen Scheidung des Goldes vom Silber oder vom Silber und Kupfer. Es giebt hauptsächlich folgende Arten dieses Processes: 1) die Goldscheidung durch Schwefelantimon (das sogenannte »Giefsen des Goldes durch Spiefsglanz«), 2) die Goldscheidung durch Schwefel (die »Scheidung durch Guss und Fluss«), 3) die Goldscheidung durch Cementation, 4) die Goldscheidung durch Salpetersäure (»Scheidung durch die Quart«), 5) die Goldseheidung durch Schwefelsäure. Da die letztgenannte, vollkommenste Methode der Goldscheidung die anderen Methoden in neuerer Zeit fast gänzlich verdrängt hat, so wird es genügen, diese hier nur so weit zu berühren, als zum Verständniss ihrer wichtigsten Eigenthümlichkeiten erforderlich ist.

1) **Die Goldscheidung durch Schwefelantimon.** Die aus Silber und Gold oder aus diesen Metallen und Kupfer bestehende Legirung wird in einem Graphittiegel bis zur vollkommenen Schmelzung erhitzt. Ist letztere eingetreten, so fügt man entweder gepulvertes Schwefelantimon (*Antimonium crudum*) oder ein Gemenge von diesem und Schwefel hinzu und befördert die chemische Einwirkung durch Umrühren. Blofses Schwefelantimon, und zwar dem Gewichte nach etwa das Doppelte der Legirung, wendet man an, wenn die Legirung mindestens 18karätig ist, also nicht unter 75 Proc. Gold enthält; für jedes Karat unter 18 wird dem Schwefelantimon dagegen ½ Loth Schwefel beigemengt. Das zusammengeschmolzene Gemenge giefst man in ein mit Wachs oder Fett ausgestrichenes gusseisernes Gefäfs. Nach dem Erkalten findet man die Masse in zwei Schichten gesondert, welche sich durch Hammerschläge leicht trennen lassen. Die obere Schicht, das Plachma oder Plachmal, besteht hauptsächlich aus Schwefelsilber, Schwefelkupfer, Schwefelantimon und, wenn die angewandte Legirung aufser Kupfer noch andere unedle Metalle enthielt, aus anderen Schwefelmetallen. Die Bestandtheile der unteren Schicht, der Regulus, sind vorzugsweise Antimon und Gold. Ginge dieser Process, welcher auf der Verwandtschaft des Schwefels zum Silber beruht, so scharf vor sich, wie es der Theorie nach geschehen sollte, so würde das Plachmal alles Silber und Kupfer, der Regulus alles Gold enthalten. Eine solche Trennung ist jedoch in der Praxis nur annähernd erreichbar. Das Plachmal ist stets noch goldhaltig und muss daher zu wiederholten Malen umgeschmolzen werden, wobei sich kleine Quantitäten goldhal-

tigen Antimons aussondern; und ebenso enthält der Regulus noch Antheile von Silber, Kupfer u. s. w., welche eine wiederholte Behandlung mit Schwefelantimon nothwendig machen. Diese Unvollkommenheiten und die dadurch bewirkte Ausdehnung des Processes ziehen einen Goldverlust nach sich, welcher durch die später folgende Gewinnung des Goldes aus dem Antimongold leicht noch vergröfsert werden kann, indem bei der verflüchtigenden Schmelzung des letzteren die Verflüchtigung einer kleinen Goldmenge schwer zu umgehen ist. Das nach dem Abtreiben des Antimons zurückbleibende Gold wird mit einem aus $1/2$ Gwthl. Borax, $1/4$ Gwthl. Salpeter und $1/4$ Gwthl. Glaspulver bestehenden Fluss zusammengeschmolzen, um die letzten Antheile Antimon zu entfernen. Das goldfreie Plachmal kann auf verschiedene Weise — durch oxydirende Schmelzung, durch Schmelzung mit Eisengranalien oder Bleiglätte, durch Zusammenschmelzen mit Blei und Abtreiben u. s. w. — zu Gute gemacht werden. Man sehe hierüber Lampadius Handbuch der allgemeinen Hüttenkunde, Theil 2, Bd. 2, S. 144.

2) Die Goldscheidung durch Schwefel. Nach dieser Methode wird ein Gemenge von 7 Gwthln. der granulirten goldhaltigen Legirung mit 1 Gwthl. befeuchteten Schwefelpulvers in einen bereits glühenden Kohlentiegel eingetragen und mit einer Schicht Kohlenstaub bedeckt. Der so beschickte und mit einem Deckel versehene Tiegel wird 2 bis $2 1/2$ Stunde in einer schwachen Glühhitze erhalten, bei welcher keine Schmelzung, wohl aber eine Verbindung (durch Cementation) des Silbers, Kupfers u. s. w. mit dem Schwefel stattfindet, an welcher Verbindung das Gold, aus mangelnder Verwandtschaft zum Schwefel, und ein Theil des Silbers, wegen nicht hinreichender Schwefelmenge, keinen Antheil nimmt. Nach Verlauf der gedachten Zeit erhitzt man die Masse bis zum Schmelzen und erhält sie in diesem Zustande etwa eine Stunde lang. War die Legirung goldreich, so sondert sich jetzt ein noch bedeutend goldreicheres Silber daraus ab, während nur ein kleiner Theil des Goldes in dem darüber befindlichen Schwefelmetalle, Plachmal, zurückbleibt. Enthielt die Legirung dagegen nur wenig Gold, so findet eine solche Aussonderung entweder in sehr geringem Maafse oder gar nicht Statt. Um dieselbe zu bewirken, fügt man Bleiglätte (auf 1 Mark Legirung ungefähr $1 - 1 1/2$ Loth) in kleinen Portionen zur geschmolzenen Masse. Der Sauerstoff des Bleioxyds verbindet sich hierbei mit einem entsprechenden Antheile Schwefel zu schwefliger Säure, welche entweicht, während das so entschwefelte Silber mit dem gröfsten Theile des Goldes als goldhaltiges Silber ausgefällt wird, das reducirte Blei aber mit den Schwefelmetallen zusammenschmilzt. Das ausgeschiedene goldhaltige Silber wird entweder durch eine neue Zusammenschmelzung mit Schwefel noch mehr angereichert oder der Scheidung durch Salpetersäure oder Schwefelsäure unterworfen. Aus dem goldhaltigen Plachmal gewinnt man das rückständige Gold durch wiederholtes Behandeln mit Glätte und durch Zugutemachung des hierbei erhaltenen goldhaltigen Silbers auf die gedachte Weise. Die Goldscheidung durch Schwefel ist also eigentlich nur eine Concentrations-Arbeit, durch welche man sich ein zur nassen Scheidung hinreichend angereichertes goldhaltiges Silber verschafft. Eine vielfache Wiederholung dieses Processes würde zwar zuletzt ein ziemlich reines Gold liefern können, aber nicht ohne bedeutenden Gold-

verlust. Die Concentration des Goldes durch Schwefel und Bleiglätte steht noch jetzt auf einigen Hüttenwerken in Anwendung, namentlich auf der Ockerhütte am Unterharze [1]).

3) Die Goldscheidung durch Cementation. Die goldhaltige Legirung, welche dieser Scheidung unterworfen werden soll, muss in Gestalt dünner Bleche oder feiner Granalien angewandt werden, welche man mit dem Cementirpulver — ein Gemenge von gewöhnlich 4 Gwthln. Ziegelmehl, 1 Gwthl. Kochsalz und 1 Gwthl. calcinirtem Eisenvitriol — in einem Tiegel derartig aufschichtet, dass die einzelnen Metallstücke möglichst wenig mit einander in Berührung kommen. Das Ganze wird darauf einer langsam steigenden, mehrstündigen Hitze ausgesetzt. Durch Einwirkung des Eisenvitriols auf das Kochsalz entwickelt sich Chlor, welches das vorhandene Silber nach und nach in Chlorsilber umwandelt. Die Beimischung von Ziegelmehl soll das Schmelzen des Cementpulvers verhindern, und als poröse Masse zur Einsaugung des gebildeten Chlorsilbers dienen. Nach beendigtem Process werden die Goldbleche oder Granalien in Wasser ausgekocht. Am besten gelingt die Scheidung bei 8—12 karätigem Golde. Diese älteste und fast gänzlich verlassene Methode ist vor einigen Jahren durch Philipp [2]) wieder in Anregung gebracht worden. Derselbe empfiehlt ein Cementpulver aus 3 Gwthln. Ziegelmehl, 1 Gwthl. Kochsalz, 1 Gwthl. Alaun und 1 Gwthl. Eisenvitriol. Der beschickte Tiegel wird langsam erhitzt und sodann 3—4 Stunden rothglühend erhalten. Das poröse, in Wasser ausgekochte Gold schmilzt man mit Borax zusammen.

4) Die Goldscheidung durch Salpetersäure beruht auf den nämlichen Principien, welche bereits bei dem Probiren des Goldes durch Salpetersäure (s. Goldprobe) angegeben wurden. Die folgende Methode hat vor dieser Scheidungsart jetzt allgemein den Vorzug erlangt.

5) Die Goldscheidung durch Schwefelsäure. Auch diese Scheidung wird, der Hauptsache nach, im Großen ganz analog ausgeführt, wie die betreffende Goldprobe (s. d.). Die Ausführung im Großen bedingt jedoch ein Detail, welches in mehreren Punkten wesentlich von dem der Goldprobe abweicht. — Die besonders durch D'Arcet's und später durch Dizé's Bemühungen zur Vollkommenheit gebrachte Goldscheidung durch Schwefelsäure wurde zuerst ausschließlich in Platingefäßen vorgenommen. Jetzt hat man diese kostbaren Gefäße fast überall gegen gusseiserne und an einigen Orten gegen Gefäße von Porzellan (Sanitätsgut) vertauscht. Aus welcher Masse dieselben aber auch bestehen mögen, stets haben sie die Form von tiefen Kesseln und sind mit Helmen von Platin, Blei oder Porzellan versehen, so dass sie sowohl als offene Abdampfungsgefäße wie auch als Retorten benutzt werden können. Die Capacität dieser Kessel richtet sich nach der Menge der goldhaltigen Legirung, welche darin auf einmal dem Scheidungsprocesse unterworfen werden soll; sie ist daher in den verschiedenen Scheidungsanstalten sehr verschieden. Auf der Münchener Münze wendete man früher (ob jetzt noch, ist dem Verfasser nicht bekannt) Platinkessel von ungefähr 13″ Höhe und 18″ größtem Durch-

[1]) Jordan in Erdmann's Journ. f. pract. Chem. IX. S. 74.

[2]) Dingler's polyt. Journ. XLIV. S. 279.

messer (im Bauche) an, welche zur Scheidung von 50—60 Mark Legirung dienten. Die gusseisernen Kessel zu Kremnitz sind 3′ 4″ tief und haben 2′ 8″ im Durchmesser, bei einer Randdicke von 3″ und einer Bodendicke von $5^1/_4$″. Die in der Münze zu Wien angewendeten Kessel bestehen aus gleichem Material, sind 3′ tief und 3′ breit; ihre Randdicke ist $1^1/_2$″ und ihre Bodendicke $2^1/_2$″. Sowohl in einem Kessel der ersten als der letzten Art werden 600—1000 Mark Legirung auf einmal behandelt. Die Kessel auf der Ockerhütte am Unterharze bestehen aus Sanitätsgut der Berliner (Charlottenburger) Königl. Fabrik. Sie haben die Form eines bauchigen Kruges von etwa 14″ Höhe incl. 2″ Halshöhe, und es werden 40 Mark Legirung darin eingetragen. Aeufserlich sind sie mit einem Flechtwerk von Eisendraht versehen und mit einem feuerfesten Kitt überzogen, welcher aus 1 Gwthl. Hammerschlag und 2 Gwthln. Thon (mit Essig zu einem Teig zusammengeknetet) besteht. Zur ferneren Sicherung gegen Beschädigung sind am Halse und Boden ringförmige eiserne Rahmen angebracht, durch 4 senkrechte, am Bauche anliegende eiserne Stäbe gehalten und mit einander verbunden. Das so armirte Gefäfs wird in einen gusseisernen Kessel eingehängt, so dass sich die Wände beider Gefäfse möglichst nahe stehen, ohne jedoch einander zu berühren. Das Porzellangefäfs ruht hierbei mit seinem oberen vorspringenden Ringrahmen auf dem Rande des eisernen Kessels, es wird durch diese Vorrichtung nicht allein vor der unmittelbaren Einwirkung der Flamme, sondern überhaupt gegen Beschädigung von aufsen geschützt; zugleich aber ist sein Inhalt, bei einer gleichwohl vorkommenden Schadhaftwerdung des inneren Kessels, durch den äufseren gegen das Verschütten gesichert. Allerdings zieht dieser Vortheil einer doppelten Wandung einen gröfseren Brennmaterialaufwand nach sich, als bei einfachen metallenen Kesseln erfordert wird.

Die zur Scheidung bestimmte Legirung darf, wenn der Process möglichst vollkommen ausgeführt werden soll, nicht über 20 Procent Gold und 10 Proc. Kupfer enthalten. Zufolge der Erfahrungen der Pariser Affineurs soll die Scheidung am vortheilhaftesten und besten bei einer Legirung 72,5 Proc. Silber, 20 Proc. Gold und 7,5 Proc. Kupfer zu bewerkstelligen seyn. Häufig ist man jedoch genöthigt, Legirungen von weit geringerem Goldgehalte anzuwenden. So z. B. enthält das auf der Ockerhütte zur Scheidung kommende goldhaltige Silber nur etwa $2^1/_{12}$ Proc. Gold (6 Grän in der Mark); ursprünglich beträgt der Goldgehalt desselben kaum mehr als $^1/_4$ Proc., wird aber durch zweimaliges Behandeln der Legirung mit Schwefel und Glätte (Scheidung durch Guss und Fluss) auf jene Höhe gebracht. Ein gröfserer Kupfergehalt als der oben angegebene ist mit dem Nachtheil verbunden, dass sich bei der Behandlung mit Schwefelsäure zu viel ungelöstes wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd erzeugt, welches die schnelle und vollkommene Lösung des Silbers mechanisch beeinträchtigt. Durch einen vermehrten Schwefelsäurezusatz kann dieser Uebelstand zwar beseitigt werden, indem sich jenes Salz in einer gröfseren Menge Schwefelsäure auflöst, allein die Oekonomie des Processes leidet darunter in mehrfacher Hinsicht.

In der Regel wird die zu scheidende Legirung in der Form von Granalien, seltener von Barren oder Planchen angewandt. Granalien bieten der Einwirkung der Schwefelsäure natürlich mehr Oberfläche

dar als gröfsere Stücke und werden daher schneller gelöst, man darf aber von ersteren keine so grofse Gewichtsmenge in die Scheidegefäfse bringen als von letzteren, wodurch jener Vortheil theilweise wieder gehoben wird. Bei der Anwendung von Granalien bilden sich nämlich, wenn sie während ihrer Behandlung in den Scheidegefäfsen nicht fleifsig umgerührt werden, leicht Ansätze von silberhaltigem Golde an den Wänden — besonders an dem Boden — der Gefäfse, deren Hinwegschaffung oft mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft ist und nicht selten eine Beschädigung der Gefäfse veranlasst.

Die Gewichtsmenge der für ein Scheidegefäfs bestimmten Legirung ist aber, wie wir gleich sehen werden, aufserdem noch von dem Goldgehalte und Kupfergehalte derselben abhängig.

Die zur Scheidung dienende Schwefelsäure muss, besonders wenn die Scheidung in Platin- oder Eisengefäfsen geschieht, den höchsten Grad der Concentration — 1,848 specif. Gew. = 66° Beaumé — besitzen. Dies ist aus folgenden Gründen nothwendig. 1) Das schwefelsaure Silberoxyd ist in concentrirter Schwefelsäure löslicher, als in verdünnter. 2) Gusseisen wird von concentrirter Schwefelsäure und unter Luftabschluss nicht, wohl aber von verdünnter Schwefelsäure angegriffen (s. Affiniren). 3) Bei einer Schwefelsäure von 1,848 specif. Gewicht ist man sicher gestellt, dass dieselbe weder Salzsäure noch Salpetersäure enthält, also das Platin nicht angreifen kann. Von solcher Schwefelsäure ($HO . SO_3$) werden etwa 0,6 Gwthle. zur Oxydation und Auflösung von 1 Gwthl. Silber, dagegen ungefähr 2 Gwthle. zur Oxydation und Auflösung von 1 Gwthl. Kupfer erfordert. Unter Auflösung ist jedoch hier nur die Umwandlung dieser Oxyde in schwefelsaure Salze verstanden, die theilweise Solution der letzteren in überschüssiger Säure aber noch nicht in Rechnung gebracht. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man bei Legirungen, die wenig oder gar kein Kupfer enthalten, auf jeden Gwthl. Silber etwa 1½ Gwthl. Säure anwenden muss; die meisten Legirungen pflegen jedoch so kupferhaltig zu seyn, dass 2—3 Gwthle. Säure erfordert werden. Die Gewichtsmenge der in ein Scheidegefäfs zu bringenden Legirung bestimmt sich nun dadurch, dass diese und die Säure zusammen keinen gröfseren Raum als ungefähr ⅔ vom Inhalte jenes Gefäfses (der Helm nicht mitgerechnet) einnehmen dürfen, weil sonst leicht ein Ueberschäumen der Säure stattfinden könnte.

Die mit Legirung und Säure beschickten Kessel werden mit ihren Helmen bedeckt und mittelst gewöhnlicher Rostfeuerungen erhitzt. Anfangs kann man mit der Erhitzung ziemlich rasch steigen, besonders wenn man nicht sogleich die ganze Säurequantität, sondern nur etwa ⅓—½ derselben aufgegossen hat; die Flüssigkeit steht alsdann so niedrig im Kessel, dass nicht leicht ein Ueberwallen zu befürchten ist, und man hat in der Hinzufügung einer neuen Portion kalter Säure stets ein Mittel in der Hand, die Temperatur plötzlich zu erniedrigen. Hat sich dagegen bereits eine bedeutende Menge Silbervitriol gebildet, so erlangt die heifse Solution dadurch eine syrupartige Consistenz, welche sie zum Ueberschäumen sehr geneigt macht. Es muss daher jezt mäfsiger und mit gröfserer Vorsicht gefeuert und der Stand der Solution im Kessel öfter untersucht werden. Dies geschieht mittelst eines eisernen Rührspatels, den man durch eine im Helme oder dessen Nähe angebrachte, gut verschliefsbare Oeffnung einführt. Durch dieselbe Oeff-

nung und mittelst desselben Spatels werden die Granalien von Zeit zu Zeit umgerührt, um neue Angriffspunkte für die Säure blofs zu legen und die Bildung der bereits gedachten Ansätze möglichst zu verhindern. Erst wenn die heftige Gasentwickelung vorüber ist, werden die letzten Portionen der bis dahin zurückgehaltenen Säure hinzugefügt. Das Hinzugiefsen von kalter Säure und die dadurch verursachte Abkühlung der Solution hat zugleich eine plötzliche Ausscheidung von Silbervitriol (der in der kochend heifsen Säure bedeutend löslicher ist, als in der kälteren) zur Folge, welcher Niederschlag die in der Flüssigkeit aufgeschwemmten feinen Goldpartikel umhüllt und zu Boden reifst. Dieses Klärungsmittels bedient man sich daher auch nach der Beendigung des Processes, wenn die Auflösung vom Goldrückstande abgegossen werden soll; dasselbe wirkt in noch höherem Grade, wenn man, anstatt concentrirter Säure, von 66⁰ Beaumé, eine etwas verdünnte Säure, von etwa 55⁰ B., hierzu anwendet. Der Silbervitriol ist nämlich in verdünnter Säure weniger löslich, als in concentrirter. Die während dieser ganzen Behandlung sich entwickelnden Dämpfe von schwefliger Säure und Schwefelsäure werden aus jedem Gefäfse durch den Retortenhals zuerst in eine bleierne Vorlage und von hier aus in eine gut ziehende Esse geleitet. In ersterer ist Wasser vorgeschlagen, welches die Schwefelsäuredämpfe fast vollständig absorbirt. Die schweflige Säure lässt man gewöhnlich entweichen oder man sucht sie, um die umliegende Gegend vor den schädlichen Einwirkungen derselben möglichst zu bewahren, durch Kalkbrei oder trockenes Kalkhydrat zu absorbiren. Die hierzu angewendeten Apparate gleichen denen, welche zur Reinigung des Leuchtgases gebraucht werden. In den am vollkommensten eingerichteten Affiniranstalten (wie z. B. in der des Poizat in der Nähe von Paris) benutzt man dagegen die schweflige Säure zur Schwefelsäure-Fabrication.

Nach 8—12 Stunden pflegt der Lösungsprocess beendigt zu seyn; doch ist die Dauer desselben nicht blofs von der Menge, sondern auch von der Zusammensetzung der Legirung, so wie von der Art der Scheidungsgefäfse und der Leitung der Feuerung abhängig, in Bezug auf welche letztere man in verschiedenen Affiniranstalten verschiedene Principien befolgt. Die etwas abgekühlte und vollkommen geklärte Solution wird nun in eine bleierne Pfanne, die Fällpfanne, vorsichtig abgegossen, welche bereits zuvor bis zu einem Drittel ihrer Höhe mit kaltem Wasser angefüllt wurde. Wollte man sich hierzu erwärmten Wassers bedienen, so würde sich dieses mit der Schwefelsäure so stark erhitzen, dass ein plötzliches Umherschleudern der Solution zu befürchten wäre. Das im Kessel zurückbleibende Gold, welches nicht allein mechanisch eingemengten Silbervitriol enthält, sondern auch gewöhnlich noch nicht ganz silberfrei ist, wird mit einer neuen Portion Schwefelsäure gekocht und darauf die Lösung abgegossen, welche Behandlung man einige Male wiederholt. Die abgegossene, nur wenig Silber enthaltende Säure kommt nicht in die Fällpfanne, sondern wird zur Auflösung bei einem späteren Scheidungsprocesse angewendet. Der jetzt vollkommen von seinem Silbergehalte befreite Goldrückstand wird mit einer Portion kalten Wassers plötzlich übergossen und zuerst im Kessel, nachher in einer besonderen Auswaschungsvorrichtung, von aller anhängenden Säure befreit. Zuletzt wird das Gold durch Erwärmung getrocknet und in einem Graphittiegel eingeschmolzen.

Die Nacharbeiten bei dieser Goldscheidung bestehen in der Ausfällung des Silbers aus der in der Fällpfanne befindlichen Solution und in der Gewinnung des gebildeten Kupfervitriols.

Die Solution in der Fällpfanne wird mit so vielem Wasser verdünnt, dass sie 15—25° am Beaumé'schen Aräometer zeigt. Bei grösserer Concentration wird das Silber durch Kupfer nicht vollständig ausgefällt, bei geringerer Concentration dauert der Ausfällungsprocess zu lange. Auf 100 Gwthle. Silber der Solution werden etwa 30 Gewichtsheile metallisches Kupfer in die Pfanne gebracht. Man erhitzt jetzt die Solution bis zum Kochen und rührt fleifsig mit einem Holzstabe um, damit sich Silber und Kupfer nicht zu fest auf den Pfannenboden legen; an Stellen, wo dies nicht verhindert wurde, steigt die Temperatur des Bleies leicht bis zum Schmelzpunkte desselben. Giebt eine Probe der so behandelten Solution mit Kochsalzlösung keine Trübung mehr, so ist die Fällung beendet. Die kupferhaltige Flüssigkeit bringt man darauf mittelst eines Hebers entweder sogleich in die Vitriolsiedepfanne oder in ein hölzernes, mit Bleiplatten ausgelegtes Reservoir, worin sie bis zur Versiedung aufbewahrt wird. Das ausgefällte Silber wird durch Abstreichen und Abpinseln möglichst vollständig von dem noch ungelösten Kupfer getrennt und mit Hülfe kupferner Kellen in den Auswaschungs-Apparat gebracht. Dieser besteht aus zwei kupfernen Sieben, von denen das eine, kleinere, in das andere eingesetzt ist, und zwischen deren Böden sich Lagen von Fliefspapier, Leinwand oder dergleichen befinden. Das Auswaschen geschieht mittelst heifsen Wassers; es wird für beendet angesehen, wenn das Waschwasser mit Ammoniak keine Spur einer blauen Färbung zeigt. Darauf wird das Silber getrocknet und eingeschmolzen.

Die Kupfervitriollauge concentrirt man in der Siedepfanne zu 32 bis 34° Beaumé, und bringt sie alsdann in die Krystallisationsgefäfse. Die hierbei zurückbleibende Mutterlauge wird zu 36° B. eingedampft und abermals zum Krystallisiren hingestellt, worauf dieselbe fast aus reiner verdünnter Schwefelsäure besteht, welche in Bleipfannen bis 56° B. und dann gewöhnlich in den offenen Scheidegefäfsen bis 66° B. concentrirt wird, in welchem Zustande sie wieder zur Scheidung anwendbar ist.

Durch die Goldscheidung mittelst Schwefelsäure wird das Gold nicht allein reiner und vollständiger, sondern auch bedeutend wohlfeiler ausgebracht, als durch die mittelst Salpetersäure. Die Anwendung der ersteren Scheidungsart hat es möglich gemacht, kupferhaltiges Silber mit einem Goldgehalte von $1/_{12}$ — $1/_{20}$ Procent, wenn auch nicht mit erheblichem Vortheil, doch jedenfalls unter Deckung der Scheidungskosten zu affiniren. *Th. S.*

Goldschlägerhaut. Baudruche, gold-beaters skin, ist die äufsere feine Haut des Blinddarmes vom Rinde, welche in nachbeschriebener Weise behandelt vorzüglich von den Goldschlägern am Ende ihrer Arbeit als Zwischenlage zwischen die bekannten dünnen Goldblättchen, wenn dieselben schon sehr dünn sind, benutzt wird. Nachdem das Häutchen mit möglichster Vorsicht, um das Zerreifsen zu verhindern, von den übrigen Häuten des Blinddarmes abgezogen worden ist, legt man es zwischen zwei Blätter weifses Papier, schichtet mehrere solcher Lagen auf einander und bearbeitet sie mit einem fla-

chen Holzhammer, wodurch Fett und Feuchtigkeit aus dem Häutchen ausgepresst werden. Hierauf leimt man sie am besten in einen Rahmen und überzieht sie von beiden Seiten mit Hausenblasenlösung in Wein, mit dem man Zimmt, Muskatnüsse u. dgl. digerirt hat, was nur zur Abhaltung der Insekten von den Häutchen dienen zu sollen scheint. Die Häutchen werden nach dem Trocknen beschnitten und unter einer Presse aufbewahrt. Sie sind sehr hygroskopisch und müssen deshalb vor jedesmaligem Gebrauch in der Wärme getrocknet werden. Durch das Schlagen beim Goldschlagen werden sie hart und spröde. Um sie lange gebrauchen zu können, pflegt man sie, sowie das zu demselben Zweck benutzte Pergament zwischen mit Essig befeuchtetes Papier zu legen, 3—4 Stunden zusammengepresst Feuchtigkeit anziehen zu lassen und dann zwischen Pergamenstücke gepackt zu hämmern. *V.*

Goldschwefel s. Antimonpersulfid. Bd. I. S. 431.

Goldstickstoff, scheidet sich nach Grove als schwarzer Niederschlag von 10,3 specif. Gew. an dem durch Platin gebildeten negativen Pole ab, wenn man ein Gemisch von Salmiak- und Goldchloridlösung durch den galvanischen Strom zersetzt. Die Zusammensetzung wurde nicht genau ermittelt.

Goldsulfid. *Sulfidum auricum*, Goldsesquisulfuret, Au_2S_3 wird als schwarzer Niederschlag erhalten, wenn man in verdünnte Goldchloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff leitet. Auf trocknem Wege kann man es bereiten durch Zusammenschmelzen von fünffach Schwefelkalium mit überschüssigem feinvertheiltem Golde, Lösen des gebildeten Schwefelkaliumgoldes in Wasser und Fällen des Schwefelgoldes durch Uebersättigen mit verdünnter Säure, wodurch es als flockige dunkelgelbe Masse niedergeschlagen wird, die sich beim Trocknen noch dunkler färbt. Schon bei schwachem Erhitzen verflüchtigt sich der Schwefel und reines Gold bleibt zurück. Durch Chlorgas wird es bei mäfsiger Erwärmung in Chlorschwefel und metallisches Gold zerlegt. Es verbindet sich mit den alkalischen Sulfureten zu in Wasser löslichen Doppelsalzen, weshalb das Gold auch nur aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt wird. Das Goldsulfid löst sich mit Leichtigkeit in Schwefelkaliumlösung, in Kalilauge theilweise mit Hinterlassung von metallischem Gold und Bildung von unterschwefeligsaurem Kali. Auch mit den Sulfiden von Kohle, Arsen, Tellur, Molybdän und Wolfram geht es in Wasser nicht unlösliche Verbindungen ein und verhält sich in diesen als Schwefelbasis, s. Kohlensulfid-Goldsesquisulfuret ff.

Goldsulfid-Kaliumsulfuret Kaliumsulfaurat, bildet sich beim Schmelzen von Gold mit Kalischwefelleber, durch Lösen von Schwefelgold in erhitzter Schwefelkaliumlösung oder in Kalilauge, oder durch Kochen von feinzertheiltem Gold mit Schwefel und Schwefelkalium (oder kaustischem oder kohlensaurem Kali). Man erhält rothgelbe Lösungen, woraus Säuren Goldsulfid fällen.

Schwefelnatrium und Schwefelammonium bilden entsprechende Verbindungen.

Goldsulfocyanid. Goldrhodanit, $Au_2.3C_2NS_2$, ist ein fleischrother Niederschlag, der sich bildet, wenn man in eine Gold-

chloridlösung Schwefelcyankalium tröpfelt. Er ist in einem Ueberschuss des Fällungsmittels mit Purpurfarbe löslich, auch von Ammoniak wird er gelöst. Durch Alkalien wird ihm etwas Schwefelcyan entzogen und eine hellere Farbe ertheilt, die durch Behandlung mit Säure wieder dunkler wird (Grotthuss). *V.*

Goldsulfuret, *Sulfuretum auricum*, Au_2S, wird dargestellt, indem man durch eine siedende Goldchloridlösung Schwefelwasserstoff leitet, wobei Salzsäure frei und Schwefelsäure gebildet wird. Das in Wasser und Säuren unlöslich niederfallende Goldsulfuret ist von dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe. Beim Erhitzen verliert es leicht den Schwefel (Berzelius). *V.*

Goldtropfen Lamotte's, Goldtinctur, s. Eisenäther, Bd. II. S. 760.

Goniometer (von *γωνια*, Winkel, und *μετρον*, Maafs; also Winkelmesser) nennt man vorzugsweise die zum Messen der (durch die Neigung zweier Flächen gegen einander gebildeten) Kantenwinkel an Krystallen bestimmten Instrumente. Das älteste und einfachste Instrument dieser Art, welches besonders durch Hauy eingeführt wurde, ist das Anleg-Goniometer. Es besteht aus einem metallenen Kreisbogen von 180° (ähnlich einem sogenannten Transporteur), welcher mit zwei beweglichen radialen Metallstäben versehen ist. Letztere werden unmittelbar an die betreffenden Flächen des Krystalls gelegt, und der Gradbogen giebt alsdann an, welchen Winkel sie einschliefsen. Bei grofsen, scharf ausgebildeten Krystallen kann man auf diese Weise ziemlich genaue Messungen ausführen; bei allen Krystallen, welche ebene, stark spiegelnde Flächen besitzen, ist es dagegen durchaus vorzuziehen, ein Reflexions-Goniometer anzuwenden. Dies Instrument wurde von Wollaston erfunden. Rudberg, Naumann, Mitscherlich und Andere haben verschiedene Verbesserungen daran angebracht. Eine besondere Art von Goniometer hat Suckow in Erdmann's und Marchand's Journal, Bd. 11, S. 158 beschrieben. *Th. S.*

Goulard's Wasser s. Bleiessig. Bd. I. S. 820.

Gradiren nennt man auf den Salinen das allmälige (gradweise) Concentriren der Soole, welches durch eine künstlich beförderte Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt wird. Es geschieht dies auf die Weise, dass man die Soole auf die Gradirhäuser (s. Gradirwerk) pumpt und sie von hier aus tropfenweise an Wänden herabfallen lässt, welche aus aufgeschichteten Bündeln von Dornreisern bestehen. Hierdurch werden die einzelnen Tropfen, welche von Zweig zu Zweig fallen, längere Zeit der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt, was natürlich die Verdunstung des Wassers sehr begünstigt. Zugleich aber finden verschiedene, die Soole verunreinigende Salze (welche in Wasser schwerer löslich sind als Kochsalz) Gelegenheit, sich daraus abzusetzen, indem sie die Dornreiser mit einer Kruste, dem sogenannten Dornstein (s. d.) überziehen. Nur solche Soolen werden gradirt, welche unter 16 Proc. Salz enthalten; die salzreicheren werden sogleich versotten (s. Kochsalz, Gewinnung). Je nach dem Salzgehalt der zu gradirenden Soolen werden dieselben ein- oder mehreremale gradirt. Was man unter »Flächen-Gradirung« und »cubische Gradirung« versteht, ist unter Gradirwerk nachzusehen. *Th. S.*

Gradirwerk heifsen die gesammten zum Gradiren der Soole nöthigen Vorrichtungen, welche hauptsächlich in dem Gradirhause und dem Pumpwerke bestehen. Ein Gradirhaus ist ein schoppenartiges, nach allen Seiten offenes Gebäude, dessen Gebälk vorzugsweise dazu dient, den dazwischen aufgeschichteten Bündeln von Dornengesträuch (Schwarzdorn oder Schlehdorn) den erforderlichen Zusammenhalt zu geben. Entweder bilden diese Dornenbündel eine einzige oder zwei mit einander parallel und nahe neben einander laufende Wände. Die Gröfse dieser Wände ist bei verschiedenen Gradirwerken sehr verschieden. Auf der Saline zu Salza bei Schönebeck haben sie eine Höhe von theils 33¾, theils 52 Fufs Preufs., bei einer Gesammtlänge von fast 6000 Fufs. Auf der First jeder Dornenwand läuft eine offene Soolleitung hin, aus welcher die Soole nach jeder Seite in eine sogenannte Tröpfelrinne gelangt, eine hölzerne Rinne nämlich, welche die Soole in möglichst guter Vertheilung an den äufseren Wandflächen herabträufeln lässt. Unter dem Gradirhause ist ein aus starken Bohlen gezimmertes Soolbassin angebracht, worin sich die gradirte Soole ansammelt und aus welchem sie, wenn sie einer zweiten oder mehrfachen Gradirung bedarf, durch das Pumpwerk wieder in die Soolleitung gehoben wird. — Unter Flächen-Gradirung versteht man eine solche, welche in einem Gradirhause mit einer Dornenwand vorgenommen wird. Bei der kubischen Gradirung sind zwei solcher Wände vorhanden, und die Soole läuft folglich hier an vier Flächen herab, nämlich sowohl an den nach innen als an den nach aufsen gekehrten Seiten der Wände. Gerade um das Doppelte, wie man vielleicht meinen könnte, wird jedoch hierdurch der Effekt nicht erhöht; denn die an den inneren Wandflächen herabträufelnde Soole ist dem Luftzuge — also auch der Verdunstung — weniger ausgesetzt, als die auswendig niedertröpfelnde. Die Erfahrung hat ergeben, dass sich der Effekt der Flächen-Gradirung zu dem der kubischen verhält wie 1:1,60 bis 1,82. *Th S.*

Graduiren. Um Gase über einer Sperrflüssigkeit dem Volumen nach zu bestimmen, bedient man sich der Messröhren, gewöhnlich langer, je nach den Umständen bald weiterer, bald engerer Glasglocken, auf deren Aufsenseite mit einem Diamant oder durch Aetzung vermittelst Flufssäure eine Theilung angebracht ist, die das jedesmalige Gasvolumen anzeigt. Je mehr es hierbei auf grofse Genauigkeit der Theilung ankommt, und je weniger man sich in der Regel auf die käuflichen Instrumente verlassen kann, desto mehr ist der Chemiker und Physiker darauf angewiesen, die Graduirung derselben selbst vorzunehmen. Sie ist im Allgemeinen leicht ausführbar und mit wenig Schwierigkeiten verbunden.

Die Graduirung kann auf zweierlei Weise geschehen; entweder die Scala drückt den absoluten cubischen Inhalt der Messröhre an den einzelnen Stellen derselben direkt in ganzen Zahlen aus; jeder Theilstrich entspricht alsdann einem Multiplum der zu Grunde gelegten Einheit (in der Regel Cubikcentimeter). — Die Entfernung der einzelnen Theilstriche von einander ist hierbei immer von der Gleichförmigkeit des Lumens der Röhre an ihren verschiedenen Theilen abhängig und variirt daher, je nachdem sich letztere verengt oder erweitert — oder die Messglocken werden mit einer bestimmten Län-

genscale (gewöhnlich Millimeterscale) versehen, ohne bei deren Einzeichnung auf die Capacitäten der Röhre selbst Rücksicht zu nehmen. Es bedarf dann nachher noch einer Calibrirung, um die Längentheilung mit dem Voluminhalte relativ vergleichbar zu machen.

Die erstere, bis jetzt zwar die gebräuchlichere, aber weniger exakte Art der Graduirung wird am besten auf die Weise ausgeführt, dass man in die zu theilende, mit dem verschlossenen Ende nach unten gekehrte, völlig vertikal gerichtete Röhre ein genau abgemessenes Quecksilbervolumen, welches je nach der Weite derselben den Raum von 5 bis 10 Cubikcentimer einnimmt, eingiefst, und dann jedesmal in der Ebene der Quecksilberkuppe mit dem Diamant auf der äufseren Glaswand eine horizontale Linie zieht. Zum Abmessen der erforderlichen Quecksilbermenge bedient man sich einer kurzen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, die genau so viel Quecksilber fasst, als den Raum einer gewisser Zahl Cubikcentimeter ausfüllt, und oben mit einem schliefsenden, matt geschliffenen Glasplättchen abgestrichen werden kann. Um ein solches etwa 5 Cubikcentimeter fassendes Messröhrchen zu erhalten, sucht man zunächst das specifische Gewicht des Quecksilbers genau zu ermittteln, und wiegt dann — wenn z. B. dasselbe bei 17° C. = 13,557 gefunden ist — 5 $\times$ 13,557 Grammen darin ab, worauf man es dicht unter der Ebene der Quecksilherkuppe durchschneidet und mit Vorsicht noch so viel abschleift, dass dieselbe Quecksilbermenge, welche dabei natürlich ihre Temperatur nicht ändern darf, den Inhalt der Röhre gerade ausfüllt, wenn die Glasplatte darauf gedrückt wird. Es versteht sich von selbst, dass man sowohl hierbei, als während des Graduirens selbst Alles vermeiden muss, was eine Temperaturverändernng des Quecksilbers zur Folge haben kann. Anstatt daher die Messröhre mit der Hand zu fassen, spannt man sie besser in einen kleinen Halter, der gleichwohl gestattet zu erkennen, ob beim Füllen Luftblasen darin zurückbleiben. Zum Füllen dient folgende sehr einfache Vorrichtung: man verbindet eine unten mit einer feinen Oeffnung mündende Glasröhre mit dem Halse eines geräumigen Trichters, welcher sich durch einen Hahn schliefsen lässt, füllt dann den Trichter mit Quecksilber und führt das untere Röhrenende bis dicht auf den Boden der Maafsröhre. Wird der Hahn alsdann geöffnet, so fliefst das Quecksilber langsam von unten herauf und legt sich spiegelblank an die Glaswand an. — Nach dem jedesmaligen Eingiefsen der auf diese Weise abgemessenen Quecksilbervolumina in die zu graduirende Glocke, hat man zunächst die einzelnen Luftbläschen, welche zwischen dem Metall und der Glaswand haften geblieben sind, mit einem starken Eisendraht sorgfältig abzulösen.

Die Aufgabe, genau in der Ebene des Quecksilberspiegels mit dem Diamant auf der Röhre eine grade Linie zu ziehen, wird durch Anwendung der in Fig. 109 a und b abgebildeten Vorrichtung sehr erleichtert. *A* ist ein, die zu theilende Röhre genau umschliefsender beweglicher kupferner Ring, der durch eine Schraube an jeder Stelle derselben leicht befestigt werden kann. Derselbe besitzt an zwei einander gegenüber stehenden Stellen zwei horizontale schmale Einschnitte *C D*, in welche grade ein kleiner Diamant passt. Man schiebt nun nach dem jedesmaligen Eingiefsen des abgemessenen Quecksilbers den Ring so weit herauf, dass beim Visiren durch jene Einschnitte die Quecksil-

berkuppe in dieser Ebene sichtbar wird, befestigt ihn an dieser Stelle durch Anziehen der Schraube, und zieht darauf längs der Linie *C D* mit dem Diamant eine horizontale Linie. Gewöhnlich werden vorher der Länge der Röhre nach zwei parallele Linien gezogen, welche die Anfangs- und Endpunkte der horizontalen Striche angeben, und dazu beitragen, dass die einzelnen Theilstriche grade unter einander zu stehen kommen. Aufserdem pflegt man, zur Erleichterung der Ablesungen, jedesmal den fünften und zehnten Theilstrich etwas länger zu ziehen als die übrigen, und immer neben den zehnten die betreffende Zahl zu setzen. Will man bei Anwendung einer Maafsröhre von z. B. 5 Cubikcentimeter Inhalt auf der zu graduirenden Röhre jedes einzelne Cubikcentimeter durch einen Strich bezeichnen, so hat man nachher den Zwischenraum zwischen je zwei auf die angegebene Weise gezogenen Theilstrichen noch in fünf gleiche Theile zu theilen. — Nicht selten findet man bei den käuflichen graduirten Röhren, z. B. bei den bekannten Collardeau'schen Messglocken, die mit dem Diamant angeritzten Stellen noch besonders angeschliffen, um sie dem Auge sichtbarer zu machen, worunter jedoch leicht die Genauigkeit derselben leidet, wenn die Striche, wie es namentlich bei den genannten Röhren öfter der Fall ist, dadurch eine zu grofse Breite erhalten.

Fig. 109, a.

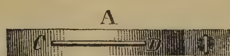
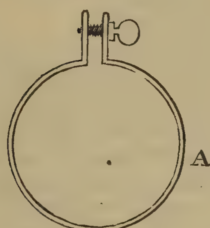


Fig. 109, b.



Es versteht sich von selbst, dass beim Gebrauch der so graduirten Röhren der Fehler des Meniskus noch in Rechnung gebracht, und zwar sein doppelter Betrag bei der Messung eines Gasvolumens über Quecksilber dem beobachteten Volumen hinzuaddirt werden muss (s. Bd. II. S. 1059).

Ein wesentlicher Uebelstand bei jener Art der Graduirung liegt darin, dass man beim Verschieben des Kupferringes und dem Einreifsen der Linien mit dem Diamant genöthigt ist, die Hände beständig in unmittelbare Berührung mit der Röhre zu bringen, was eine Temperaturerhöhung des Quecksilbers und folglich Ungenauigkeit der Eintheilung unausbleiblich zur Folge haben muss. Auch bietet die Theilung selbst, da sie keinem bestimmten Längenmaafse entspricht, kein Mittel dar, um damit die Höhe der Quecksilbersäule zu bestimmen, welche sich bei späteren Messungen darin gewöhnlich über dem äufseren Niveau erhebt.

Ohne Frage gewährt die andere Art der Graduirung, wobei die Capacität der Röhre mit einer bestimmten auf dieselbe aufgetragenen Längenscale durch nachträgliche Calibrirung vergleichbar gemacht wird, eine bei weitem gröfsere Genauigkeit, abgesehen davon, dass sie an und für sich viel leichter auszuführen ist. Ueber das dabei zu beobachtende Verfahren siehe den Artikel Eudiometrie, Bd. II. S. 1056 ff. Hat man bei dieser Calibrirung zugleich das absolute und specifische Gewicht der Quecksilbermenge bestimmt, welche die Maafsröhre fafst, so lässt sich neben dem relativen auch der einem jeden Theilstriche entsprechende absolute cubische Inhalt der Röhre leicht berechnen.

H. K.

Gramme s. Gewichte. S. 482.

Grammatit. Ein zum Geschlechte der Hornblende (s. d.) gehöriges Mineral, welches seinen Namen von γραμμα, Buchstabe, — in Bezug auf die mitunter an Schriftzüge erinnernde Zusammenfügung seiner nadelförmigen Krystallindividuen — erhalten hat. *Th. S.*

Granadin s. Granatin.

Granat (Grenat — Garnet). In älterer Zeit bezeichnete man mit diesem Namen ein durch granatrothe Farbe (Farbe der Blüthe des Granatbaumes) ausgezeichnetes Mineral, welches jetzt als edler Granat und Pyrop, zwei der zahlreichen Species bildet, die man mit dem allgemeinen Namen Granat umfasst. Allen zum Granatgeschlechte gehörigen Mineralien kommt die chemische Formel $3RO.SiO_3 + R_2O_3.SiO_3$ zu und zwar mit folgenden Modificationen in Betreff der einzelnen Species:

1) Thonkalkgranat (Grossular, Hessonit, Kaneelstein, Romanzowit	$3CaO.SiO_3 + Al_2O_3.SiO_3$
2) Thonmagnesiagranat	$3MgO.SiO_3 + Al_2O_3.SiO_3$
3) Thoneisengranat (Almandin, edler Granat)	$3FeO.SiO_3 + Al_2O_3.SiO_3$
4) Thonmangangranat	$3MnO.SiO_3 + Al_2O_3.SiO_3$
5) Eisenkalkgranat (Aplom, Melanit, Rothoffit	$3CaO.SiO_3 + Fe_2O_3.SiO_3$
6) Chromkalkgranat (Uwarowit)	$3CaO.SiO_3 + Cr_2O_3.SiO_3$

Eine strenge Scheidung dieser Species findet in der Natur nicht Statt. Wenn auch mitunter Granaten vorkommen, deren Zusammensetzung sich einer dieser speciellen Formeln genau anschliefst, so ist doch die Zusammensetzung der meisten von der Art, dass namentlich RO mehrere der angeführten isomorphen Bestandtheile enthält: auch pflegt R_2O_3 nicht selten sowohl Al_2O_3 als Fe_2O_3 in sich zu schliefsen. Dergleichen Granaten von gemischter Zusammensetzung klassificirt man nach ihren vorwaltenden basischen Bestandtheilen. Dass jedoch hierbei einerseits Unsicherheit eintreten, und es andererseits geschehen kann, dass wenig von einander verschiedene Granaten in verschiedene Abtheilungen kommen, ist einleuchtend. Jene Eintheilungsart der Granaten in 6 Species dient also hauptsächlich nur zur Orientirung für den Chemiker, ohne dass die ihr zu Grunde liegenden Kriterien von der Natur scharf hervorgehoben sind. Besonders gilt dies in Bezug auf die ersten fünf der aufgestellten Species; der Chromkalkgranat ist strenger von den übrigen geschieden, obgleich auch hier eine Vermittelung durch den Pyrop stattzufinden scheint. Die Zusammensetzung dieses letzteren kennt man bis jetzt nicht hinreichend genau. Nach den Analysen von Trolle-Wachtmeister und v. Kobell besteht derselbe aus:

	1. Pyrop v. Meronitz n. Trolle-Wachtmeister.	2. Pyropna v. Kobell.
Kieselerde	43,70	43,00
Thonerde	22,40	22,26
Eisenoxydul	11,48	8,74
Talkerde	5,60	18,55
Kalkerde	5,72	5,68
Manganoxydul	3,68	—
Chromsaures Chromoxyd	6,52	Chromoxyd 1,80
	100,10	100,03

Nimmt man an, dass das im Pyrop vorhandene Chrom sich im Zustande von Chromoxyd = Cr_2O_3 befindet, so führen diese Analysen zu folgenden Sauerstoff-Proportionen und Formeln:

SiO_3 R_2O_3 RO

1) 22,69 : 12,31 : 7,52 = $2RO.SiO_3 + R_2O_3.SiO_3$ (annähernd)

2) 22,33 : 10,97 : 10,94 = $3RO.SiO_3 + R_2O_3.SiO_3$

Berechnet man dagegen das Chrom als Chromoxydul = CrO [1]), so erhält man:

1) 22,69 : 10,46 : 8,76 (keine Formel)

2) 22,32 : 10,40 : 11,32 = $3RO.SiO_3 + R_2O_3SiO_3$ (annähernd).

Welche von den hier aufgestellten Formeln die richtige ist, lässt sich vor der Hand nicht entscheiden.

Die älteren Granatanalysen, welche namentlich Klaproth, Bucholz, Laugier, Simon, Val. Rose und Murray geliefert haben, waren nicht ausreichend, die chemischen Verhältnisse des Granatgeschlechtes klar durchschauen zu lassen; dies wurde erst durch die genauen und zahlreichen Analysen dieser Art ermöglicht, mit denen Graf Trolle-Wachtmeister die Wissenschaft bereichert hat. Aufser diesem Forscher haben in neuerer Zeit besonders Karsten und v. Kobell, so wie ferner Arfvedson, Hisinger, d'Ohsson, Seybert, Nordenskjöld, Bredberg, Richardson, Thomson, C. Gmelin, Laugier, Damour, A. Erdmann und Komonen zur näheren chemischen Kenntniss des Granates beigetragen. Die drei letztgenannten Chemiker analysirten den Uwarowit. Unter der sehr beträchtlichen Anzahl neuerer Granatanalysen sind jedoch mehrere, welche mit der oben angegebenen allgemeinen Granatformel nicht übereinstimmen, sondern zu anderen stöchiometrischen Verhältnissen führen. Von diesen mögen hier nur die folgenden herausgehoben werden.

	Sauerstoff-Verhältn. RO : R_2O_3 : SiO_3
Die allgemeine Granatformel $3RO.SiO_3 + R_2O_3.SiO_3$ entspricht einem Sauerstoff-Verhältnisse von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 1 : 2, welches gleich ist	3 : 3 : 6
1) Braunrother Granat von Friedeberg in Oesterreichisch Schlesien, nach Karsten [2])	3 : 3 : 5

[1]) Die Existenz dieser Oxydationsstufe des Chroms ist neuerlich von Peligot nachgewiesen. S. Erdmann's und Marchand's Journ. Bd. XXXV. S, 27.

[2]) Die Analyse ergab das Verhältniss 10,89 : 10,79 : 18,98.

	Sauerstoff-Verhältn. $RO : R_2O_3 : SiO_3$
2) Schieferiger Granat von Hallandsås in Schweden, nach Trolle-Wachtmeister[1] . .	3 : 3 : 7
3) Rothbrauner Granat von Klemetsaune in Norwegen nach demselben[2]	3 : 3 : 10
4) Romanzowit vom Kulla-Kalkbruch im Kirchspiel Kimito in Finnland[3]	3 : 6 : 9

Diese abweichenden Sauerstoff-Verhältnisse führen zu folgenden Formeln:

$$1)\ 9RO.3SiO_3 + 3R_2O_3.2SiO_3$$
$$2)\ 9RO.4SiO_3 + 3R_2O_3.3SiO_3$$
$$3)\ 9RO.6SiO_3 + 2R_2O_3.4SiO_3$$
$$4)\ 3RO.\ SiO_3 + 2(R_2O_3.\ SiO_3)$$

Es scheint hieraus hervorzugehen, dass die 3 ersten dieser Granaten (oder doch wenigstens 1 und 3) den wichtigen Satz unterstützen: dass Mineralien, welche als verschiedene Sättigungsstufen eines und desselben (einfachen oder zusammengesetzten) Radicals betrachtet werden können, in gewissen Fällen gleiche oder doch sehr nahe stehende Krystallformen besitzen[4]. Dieser Satz findet in den Verhältnissen zwischen Speiſskobalt und Tesseralkies, zwischen den verschiedenen Feldspäthen u. s. w. sehr kräftige Belege. Ausführlicheres hierüber sehe man unter Isomorphie, polymere. Siehe ferner Idokras.

Im feingepulverten Zustande werden die Granaten durch erhitzte Salzsäure mehr oder weniger angegriffen; nur einige, namentlich Eisenkalkgranaten, werden dadurch vollständig aufgeschlossen, indem sich die Kieselerde pulverförmig abscheidet. Durch vorhergehendes Aussetzen der Rothglühhitze und, wie Magnus gefunden hat, noch mehr durch wirkliche Schmelzung wird ihre Aufschlieſsbarkeit durch Säuren sehr befördert. Die geschmolzene Granatmasse zeigt zugleich ein geringeres specif. Gew., als die in ihrem natürlichen Zustande befindliche, und die Kieselerde scheidet sich bei ihrer Behandlung mit Säuren als Gallerte ab. Vor dem Löthrohre sind alle Granaten ziemlich leicht zu einem vollkommenen Glase schmelzbar; die Eisenkalkgranaten gehören zu den schwerschmelzbarsten.

Sämmtlichen Granatarten sind tesserale Krystallformen eigen, unter denen das Rhombendodekaëder (deswegen auch Granatoëder genannt) am häufigsten angetroffen wird; demnächst das Ikosaëder (besonders das sogenannte Leucitoëder 2 O 2). Seltener kommt das Tetrakishexaëder (der Pyramiden-Würfel) und am seltensten das Hexaëder[5] vor; beide nur als Combinationsflächen, besonders am Aplom und vielleicht auch am Pyrop. — Spaltbarkeit: rhomboedrisch, sehr gering; zuweilen gar nicht zu beobachten. Farbe: sehr verschieden, in allen Nüancen zwischen roth, gelb, grün, weiſs und schwarz. Glas- bis Fett- und Wachsglanz. Härte: stets gröſser als die des Orthoklases; mitunter

---

[1]) 9,26 : 9,81 : 21,81. [2]) 7,92 : 8.43 : 27,05. [3]) 7,34 : 13,40 : 21,40.

[2]) Pogg. Ann. Bd. LXVIII. S. 337.

[3]) Von Hauy, Mohs, Levy und G. Rose beschrieben. Letzterer hat auch an kleinen Thonkalk-Granatkrystallen aus der Gegend von Beresowsk untergeordnete Oktaëderflächen beobachtet. S. G. Rose systemat. Uebers. d. Mineral. u. Gebirgsart d. Ural. S. 48.

aber auch Quarzhärte übertreffend. Specif. Gew. = 3,5—4,2. — Die Granaten gehören zu den häufigst vorkommenden Mineralien. Besonders werden sie als accessorische Gemengtheile des Glimmerschiefers, Hornblendeschiefers, Chloritschiefers, Talkschiefers und Gneuses, aufserdem aber auch des Granit, Syenit, Diorit, Hornblende-Gesteins, Serpentin, Porphyr, Trachyt, Thonschiefers, körnigen Kalkes und einiger vulkanischen Gesteine angetroffen. Ob Granaten in Gängen vorkommen, dürfte noch nicht aufser Zweifel gesetzt seyn; in wirklichen Spalten-Gängen scheint man sie bisher nirgends angetroffen zu haben.

Th. S.

Granatin, Granadin, Grenadin. Latour de Trie belegte mit diesem Namen eine in der Wurzelrinde des Granatbaums gefundene krystallinische süfse Substanz, von der Boutron-Charlard und Guillenette später zeigten, dass sie mit dem Mannit identisch sey.

Granatin ist von Landerer ferner eine krystallinische bittere Substanz benannt, von unbekannter Zusammensetzung, welche derselbe aus den Schalen der unreifen Früchte des Granatbaums erhielt. Sie bildet sternfösmig pruppirte Nadeln, von stark bitterem Geschmack, die beim Erhitzen unter Verbreitung des Geruchs nach verbranntem Brode verkohlen. — Der wässerige Auszug des weingeistigen Extracts jener Schalen, wird, nachdem durch Kochen mit Eiweifs der gröfste Theil der darin enthaltenen Gerbsäure daraus entfernt ist, eingedampft, und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen. Aus dieser sauren Flüssigkeit schlägt Kalilauge den Bitterstoff nieder, den man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. *H. K.*

Granatit s. Staurolith.

Granit. Der Name dieser weit verbreiteten Gebirgsart ist von *granum*, das Korn (in Bezug auf die Struktur derselben) abgeleitet. Der normale Granit besteht aus einem krystallinisch körnigen Gemenge von innig mit einander verwachsenen Feldspath (Orthoklas oder Albit), Quarz und Glimmer. Zu den Varietäten desselben gehören: Granulit oder Weifsstein (Feldspath und Quarz), Greisen (Quarz und Glimmer, mit wenig oder gar keinem Feldspath), Syenit (Feldspath, Quarz und Hornblende), Protogyn (Feldspath, Quarz und Talk oder Chlorit), Miascit (Feldspath, Nephelin und Glimmer). Zu den granitischen Gesteinen im Allgemeinen rechnet man aufserdem noch hauptsächlich: Gneus (z. Th.), Glimmerschiefer (z. Th.), Diorit (z. Th.), Hornblendegestein, Gabbro oder Euphotid, Norit. Als accessorische Gemengtheile der granitischen Gesteine treten zahlreiche Mineralien auf, von denen hier die folgenden erwähnt werden mögen: Turmalin, Epidot, Granat, Skapolith, Cordierit, Spodumen, Andalusit, Cyanit, Korund, Chrysoberyll, Zirkon, Topas — Flufsspath, Apatit, Monazit, Monazitoid — Pinit, Praseolith, Aspasiolith, Fahlunit, Serpentin, Mesotyp, Analcim, Prehnit, Malakon, Datolith — Gadolinit, Orthit, Allanit, Thorit, Tschewkinit — Titanit, Wöhlerit, Eukolit, Keilhauit (Yttro-Titanit), Mosanderit, Oerstedit — Tantalit, Yttrotantalit, Niobit, Samarskit, Euxenit, Polykras, Polymignit, Pyrochlor, Aeschynit, Uranotantal — Titaneisen, Magneteisen, Eisenglanz, Rutil, Zinnstein, Wolfram — Schwefelkies, Kupferkies, Kupferglanz, Molybdänglanz, Blende, Bleiglanz, Arsenikkies, Arsenikeisen — Graphit. Viele dieser

Mineralien kommen zwar nur als Seltenheiten vor, charakterisiren aber gleichwohl die granitischen Gesteine vor allen übrigen.

Wenn auch neuere geognostische Untersuchungen gelehrt haben, dass nicht alle Granite von gleichzeitiger Entstehung sind und als sogenannte Urgesteine betrachtet werden können, so liegen doch bis jetzt noch keine hinreichend verbürgte Thatsachen vor, durch welche bewiesen würde, dass ihre Bildung theilweise noch nach der Uebergangsperiode vor sich ging. Indem sich uns daher in ihnen Producte der frühesten Schöpfungszeit darbieten, müssen wir uns angespornt fühlen, durch die Beschaffenheit derselben auf die anscheinend jetzt erloschenen Naturkräfte zu schliefsen, welche bei ihrer Bildung thätig waren. Ein solcher Enthüllungsversuch muss sich natürlich vor Allem auf die geognostischen Verhältnisse des Granites stützen. Der Geognost muss seine Beobachtungen dem Chemiker vorlegen, und dieser darauf weiter zu bauen suchen. — Die Beobachtungen des Geognosten haben nun herausgestellt 1) dass sich der Granit ehemals in einem flüssigen oder doch breiartigen Zustande befunden hat, 2) dass die weiche Masse desselben auf feste Gebirgsgesteine, mit denen sie in Berührung kam, eine chemische Wirkung ausübte, welche einer durch höhere Temperatur hervorgebrachten Wirkung sehr ähnlich sieht, 3) dass neuere vulkanische Producte, deren Entstehung auf feurigem Wege unzweifelhaft ist, mehrfache Analogien mit den granitischen Gesteinen darbieten. Aus diesen Daten hat man gefolgert, dass der Granit ursprünglich eine geschmolzene (feurig-flüssige) Masse bildete. Wäre dieser Schluss in streng logischer Weise aus seinen Prämissen gezogen, so würde — die Richtigkeit der Angaben des Geognosten vorausgesetzt — unsere Aufgabe als gelöst zu betrachten seyn, und der Chemiker dabei nicht um Rath gefragt zu werden brauchen. Aehnlichkeiten und Analogien können jedoch keine Gewissheit, sondern nur Wahrscheinlichkeit begründen. Der Chemiker hat sich also darüber auszusprechen, ob diese Wahrscheinlichkeit vom chemischen Gesichtspunkte aus, d. h. in Bezug auf die chemische und physische Constitution der Granitmasse selbst, vermehrt oder vermindert wird. Ein apodiktisches Urtheil in dieser Beziehung steht aber allerdings auch dem Chemiker nicht zu, weil er in seinem Laboratorium unter anderen Verhältnissen arbeitet, als die Natur in ihrer Werkstätte. Die geologischen Theorien werden es daher schwerlich jemals zur Abgeschlossenheit bringen; sie werden stets Veränderungen unterworfen seyn, welche eine Folge der Fortschritte geognostischer, chemischer und physikalischer Beobachtungen sind. Es wird sich folglich hier nur darum handeln können: welche chemische Bildungsart der Granitmasse sich bei unserem jetzigen Standpunkte des Wissens als die wahrscheinlichste ergiebt.

Der Ansicht der Geognosten, von dem ursprünglich feurig flüssigen Zustande der Granitmasse, scheint in chemischer Beziehung durch folgende, aus der chemischen und physischen Constitution dieser Masse selbst entnommenen Umstände widersprochen zu werden.

1) Das Auftreten ausgeschiedenen Quarzes im Granite. Weder in den evident vulkanischen Gebilden, noch in den Producten der Schmelzöfen hat man jemals ausgeschiedene freie Kieselerde angetroffen. Setzen wir auch die letzteren aufser Betracht, weil man sich auf ihre zu schleunige Erstarrung berufen kann, so bleiben wenigstens die ersteren als Einwand stehen; denn man kann nicht behaupten,

dass die Gesteinsmasse in einem wenige Fufs breiten Granitgange sich langsamer abkühlte, als die Lava einer jener grofsen vulkanischen Eruptionen, wie z. B. die des Jorullo, von welcher Alexander v. Humboldt berichtet, dass sie eine weite Ebene mit Lavaströmen bis zur Höhe von 550 Fufs bedeckt habe. Allerdings haben die Laven zum Theil eine andere Zusammensetzung, als die Granite; eine Zusammensetzung, welche, wegen des Uebermaafses an Basen, einer Ausscheidung von Kieselerde nicht günstig gewesen seyn kann, aber dies gilt keinesweges von allen Laven, sondern es giebt deren viele, welche eben so viel Kieselerde wie die Granite enthalten und überhaupt fast genau wie diese zusammengesetzt sind.

2) Die mechanische Gruppirung der wesentlichen und accesorischen Gemengtheile des Granites. Die genauere Untersuchung der Granitmasse ergiebt, dass in derselben nicht etwa, wie man vermuthen sollte, die schwerschmelzbarsten Gemengtheile zuerst und die leichtschmelzbarsten zuletzt herauskrystallisirt und erhärtet sind, sondern dass in der Regel gerade das umgekehrte Verhältniss stattgefunden hat. Achmit, Granat, Turmalin, Amphibol, Orthit, Allanit, Gadolinit, Schwefelkies, Arsenikkies, Glanzkobalt und Glimmer waren bereits zu Krystallen ausgebildet, als Feldspath und Guarz sich noch in einem weichen Zustande befanden; darauf krystallisirte der Feldspath, und der Quarz, der schwerschmelzbarste aller dieser Körper erstarrte zuletzt. Fournet hat dies durch die sogenannte Ueberschmelzung (*surfusion*) zu erklären gesucht, indem er annimmt, der Quarz besitze eine ähnliche Eigenschaft wie der Schwefel, der sich bekanntlich, bei Anwendung gewisser Vorsichtsmaafsregeln, bis etwa 100° C unter seinem Schmelzpunkt abkühlen lässt, ohne zu erstarren. Eine solche Ueberschmelzung würde aber beim Quarze zur Annahme führen, dass derselbe in manchen Fällen wenigstens 1500° C. unter seinem Schmelzpunkte noch flüssig gewesen seyn müsste.

3. Das Vorhandenseyn der pyrognomischen Mineralien im Granite. Zu diesen Mineralien gehören gewisse Gadolinite, Orthite und Allanite, der Euxenit, Malakon u. s. w. Bei einer noch unter der Rothglühhitze, also beträchtlich unter ihrem Schmelzpunkte liegenden Temperatur, zeigen dieselben bekanntlich eine plötzliche Feuer- (Licht- und Wärme-) Entwickelung, welche mit einer Veränderung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften verbunden ist, und hauptsächlich auf einer engeren Gruppirung ihrer Atome zu beruhen scheint. Man sollte nun meinen, dass dieser veränderte Zustand bereits eingetreten seyn müsste, als sich diese Mineralien noch in der heifsen Granitmasse befanden; denn nachdem sie sich hier in Krystallen ausgeschieden hatten und erstarrt waren, mussten sie doch später, bei der fortschreitenden Abkühlung der Granitmasse, einer unter der Rothglühhitze liegenden Temperatur ausgesetzt werden, bei welcher jenes Phänomen eben eintritt.

Die angedeuteten Widersprüche, welche zwischen den Beobachtungen des Geognosten und denen des Chemikers in Betreff des ursprünglichen Zustandes der Granite und granitischen Gesteine stattfinden, können auf folgende Weise beseitigt werden.

Es ist eine unabweisbare Thatsache, dass alle Granite und granitischen Gesteine mehr oder weniger wasserhaltig sind; und zwar ist hier kein hygroskopisches oder auf irgend eine Art später aufgenommenes, sondern ursprünglich darin vorhandenes Wasser gemeint. Glimmer,

Talk, Chlorit, Pinit, Serpentin, Aspasiolith, Praseolith, Mesotyp, Fahlunit, so wie manche Hornblenden, Augite, ja selbst Feldspäthe [1]) enthalten gröſsere oder geringere Quantitäten von theils basischem, theils Hydrat-Wasser. Befand sich also die Granitmasse, wie es von so manchen Seiten her den Anschein hat, einstmals in einem geschmolzenen Zustande, so war sie jedenfalls zugleich wasserhaltig. Dieser Wassergehalt braucht nicht höher als zu wenigen Procenten angenommen zu werden, und gleichwohl wird sein Einfluss auf die Verhältnisse der erstarrenden Granitmasse ein sehr wichtiger und bedeutender seyn. Es ist zunächst klar, dass eine geschmolzene und dabei wasserhaltige Substanz — in der wir uns das Wasser natürlich durch einen hohen Druck zurückgehalten denken müssen — einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt haben wird, als eine nicht wasserhaltige Substanz unter solchen Umständen. Die in ihrem Krystallwasser schmelzenden Salze geben uns hiervon ein Beispiel. Noch mehr aber wird der Erstarrungspunkt einer geschmolzenen Masse erniedrigt werden, wenn sie Wasserdämpfe von hoher Spannung enthält; diese werden die Atome derselben, welche schon durch die Wirkung der Wärme auseinander gerückt wird, noch kräftiger auseinander treiben. In einer derartig geschmolzenen Masse wird sich wahrscheinlich nicht diejenige Verbindung oder Substanz zuerst ausscheiden, welche die schwerschmelzbarste ist, sondern diejenige, welche durch ihre Krystallisations-Fähigkeit ihre Atome am frühesten in eine geordnete Lage zu bringen und hierbei die Wasserdämpfe aus sich zu verdrängen vermag. Je mehr solcher krystallinischer Produkte sich aber abscheiden, eine desto gröſsere Wasser- oder Wasserdampf-Menge wird auf den noch nicht erstarrten Theil der Masse übertragen und dadurch seine endliche Krystallisation oder Erstarrung noch mehr verzögert werden. Auf solche Weise konnte es geschehen, dass die wesentlichen und accessorischen Gemengtheile des Granites in der oben angeführten Ordnung erstarrten, und dass die weniger krystallisationsfähige Kieselerde, auf welche nach und nach ein bedeutender Theil vom Wassergehalte des Granites übertragen wurde, nicht eher zur vollkommenen Erstarrung gelangte, als bis das in ihr vorhandene Wasser — durch endlich eintretende Abnahme des hohen Druckes — sich daraus entfernen konnte. Auf solche Weise war es auch möglich, dass die pyrognomischen Mineralien bei einer noch nicht die dunkle Rothglühhitze erreichenden Temperatur erstarrten; eine Temperatur also, welche unter derjenigen liegt, bei welcher diese Mineralien jetzt das Feuer-Phänomen zeigen.

Nachdem der Chemiker die vom Geognosten an ihn gestellte Frage durch den hier gegebenen Erklärungsversuch beantwortet hat, kommt es darauf an, ob der Geognost auch dadurch zufrieden gestellt ist; ob nämlich diese Erklärung nicht etwa geognostisch Unmögliches in sich schlieſst.

Der in der weichen Granitmasse ursprünglich vorhandene und durch hohen Druck darin zurückgehaltene Wassergehalt kann wohl

[1]) Achille Delesse hat die interessante Entdeckung gemacht, dass viele Labradore wasserhaltig sind, und dass ihre Zusammensetzung nur dann zur Labradorformel führt, wenn dieses Wasser als basisches in Rechnung gebracht wird. (Mém. sur la constit. des roches des Vosges; aus den Mém. de la Soc. d'émutation du Doubs, 1847.)

nicht leicht in Abrede gestellt werden; denn der Granit hat sich nach der eigenen erfahrungsmäfsigen Aussage des Geognosten unter einer hohen Wasserschicht gebildet. Bei näherer Untersuchung findet der Geognost sogar, dass früher von ihm einige Umstände übersehen wurden, welche mit einem ehemals rein feurig flüssigen Zustande des Granites fast ebenso wenig harmoniren, als die in dieser Hinsicht oben angeführten Thatsachen, und dass diese Umstände nun durch die Theorie des Chemikers ihre Erklärung finden.

Erstens nämlich ist es ausgemacht, dass man an Stellen, wo neptunische (unter Wasser abgesetzte) Gebilde von granitischen berührt werden, oftmals keine so starke Veränderung der ersteren wahrnimmt, wie dies der Fall seyn müsste, wenn sich erstere in einem nur durch Hitze erweichten Zustande befunden hätten.

Zweitens weisen die in den granitischen Gesteinen vorkommenden Drusen und gangartigen Ausscheidungen sehr deutlich darauf hin, dass dieselben ihre Mineral-Ausfüllung einer aus der Granitmasse ausfliefsenden Solution verdanken. Besonders Quarzkrystalle sind häufig, ja fast ausschliefslich auf solchem Wege gebildet worden. Schafhäutl[1]) hat gefunden, dass das im Papin'schen Topfe bis über seinen Kochpunkt erhitzte Wasser Kieselerde aufzulösen vermag, welche sich bei eintretender Erkaltung und dadurch bewirkter Druck-Aufhebung in Krystallen daraus abscheidet.

Zuletzt endlich können wir für die Wahrscheinlichkeit der hier vorgetragenen Theorie noch ein sehr wichtiges Argument beibringen. Eine Granitbildung, wie sie diese Theorie verlangt, haben wir bei mehreren der metamorphischen Gesteine — Gesteine neptunischen Ursprungs, welche später durch Berührung mit eruptiven Gebilden granitificirt wurden — so zu sagen vor unseren Augen. In Betreff der höheren Temperatur, welche der weichen Granitmasse innewohnte, sind Chemiker und Geognost vollkommen mit einander einig; nur hinsichtlich des zugleich darin vorhandenen Wassers kann eine Meinungs-Differenz stattfinden. Dass alle neptunischen Gebilde ehemals Wasser enthielten, ist eine unmittelbare Folge ihres Absatzes aus und unter dem Wasser. Als eruptive Granitmassen in die Schichten derselben eindrangen, war dieser Wassergehalt noch nicht entfernt; denn nur durch ihn konnte die grofse Plasticität hervorgebracht werden, welche sich uns in der vielfachen Biegung und Fältelung — nicht Zerknickung und Zertrümmerung — solcher Schichten zu erkennen giebt. Ueberdies ist kein Grund zur Annahme vorhanden, dass die neptunischen Gebilde bereits vor dem Empordringen der Granite über die Oberfläche des Meeres gehoben worden wären. Aus dem Contakte gewisser neptunischen Gebilde mit dem Granite sind aber Gesteine hervorgegangen, welche mit dem letzteren so gut wie identisch sind[2]). *Th. S.*

Granuliren. Um Metalle, welche wegen ihrer Härte, Zähigkeit oder sonstigen Eigenschaften schwierig zu zerkleinern sind, in mehr oder weniger grobes Pulver zu verwandeln, zu granuliren, körnen, pflegt

[1]) Münchener gelehrte Anzeigen, 1845, April. Seite 557—596.
[2]) Discussion sur la nature plutonique du granite et des silicates cristallins qui s'y rallient. Bull. de la soc. géol. 2ième série, T. IV. S. 468.

man sie im geschmolzenen Zustande durch ein siebartiges Blech oder durch einen mit Löchern versehenen eisernen Löffel zu gieſsen und unter beständiger schüttelnder Bewegung desselben in kaltes Wasser fallen zu lassen. In Ermangelung einer solchen siebartigen Vorrichtung genügt es, das flüssige Metall aus einiger Höhe in dünnem Strahle in ein tiefes mit kaltem Wasser gefülltes Gefäſs aus einiger Höhe herab zu gieſsen.

Ein anderes Verfahren, besonders die leicht schmelzbaren Metalle, wie Blei, Zinn etc. in feines Pulver zu verwandeln, besteht darin, dass man sie im geschmolzenen Zustande in die sogenannte Granulirbüchse — eine verschlieſsbare, hölzerne, cylindrische Büchse — gieſst, deren Wände inwendig mit Kreide ausgestrichen sind, und darin so lange heftig schüttelt, bis die hierbei sich bildenden pulverförmigen Theilchen erstarrt sind. Dadurch, dass das Kreidepulver die feinen Metallkügelchen umhüllt, werden sie am Zusammenflieſsen verhindert.

Auf ähnliche Weise lässt sich Phosphor granuliren, indem man ihn unter Wasser geschmolzen, mit diesem in einer verschlossenen Flasche schüttelt, bis die Temperatur des Wassers so weit gesunken ist, dass die kleinen Phosphorkörnchen fest werden. Hier vertritt das Wasser die Stelle des Kreidepulvers in der Granulirbüchse. *H. K.*

Graphit — (Reiſsblei, Wasserblei — *Graphite, Plombagine Graphit, Plumbago*), abgeleitet von *γραφειν*, schreiben, in Bezug auf die Eigenschaft dieses Körpers, leicht abzufärben, und seine sich darauf gründende Anwendung als Schreibmaterial. Im Graphit stellt sich uns der dimorphe Kohlenstoff in seiner hexagonalen Form dar, während er als Diamant (s. d.) in tesseraler Form auftritt. Es giebt natürlichen und künstlich dargestellten Graphit. — Der natürliche Graphit ist niemals ganz reiner Kohlenstoff, sondern stets mehr oder weniger durch fremde Substanzen verunreinigt, welche beim Verbrennen desselben als Asche zurückbleiben. Die reinsten Graphitsorten (von Borrowdale und Keswick in Cumberland, Barreros in Brasilien, Wunsiedel u. s. w.) hinterlassen $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ Proc. Asche; im krystallisirten Graphit von Ceylon fand Prinsep 1,2 Proc. unverbrennliche Bestandtheile. Graphitsorten, welche etwa 5 Proc. Asche hinterlassen, gehören schon zu den reineren; es giebt deren, welche bis gegen 40 und mehr Procent fremde Stoffe enthalten. Als Bestandtheile der Asche des Graphit hat man gefunden: Kieselerde, Thonerde, Kalkerde, Eisenoxyd, Titanoxyd, Chromoxyd; weniger bestimmt wurden darin nachgewiesen: Kupferoxyd, Nickeloxyd und Manganoxyd. Von diesen Bestandtheilen finden sich in der Asche eines und desselben Graphit oft nur wenige beisammen, so z. B. enthalten manche Graphite nur Kieselerde, andere nur Eisenoxyd, noch andere, nach Prinsep[1]) Thonerde und Kalkerde. Plattner (siehe dessen Probirkunst mit dem Löthrohre, S. 434) erhielt beim Einäschern eines — wahrscheinlich englischen — Graphites einen bedeutenden Rückstand von Chromoxyd (4,9 Proc. metallischem Chrom entsprechend) mit etwas Eisenoxyd verunreinigt. Es ist merkwürdig, dass die am häufigsten im Graphit angetroffenen Substanzen (Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, Titanoxyd und Chromoxyd), wie der Graphit selbst, eine hexagonale

---

[1]) Edinb. N. phil. Journ. Bd. XII, pag. 346 und Glocker's Jahresh. Nr. 3. S. 220.

Krystallform besitzen. Es dürfte dies vielleicht auf eine krystallinische Verwachsung hindeuten. Früher glaubte man, dass das im Graphite so häufig auftretende Eisen nicht mit Sauerstoff zu Oxyd, sondern mit Kohlenstoff zu einem Kohlenstoffeisen verbunden sey. Karsten[1]) hat diese Ansicht widerlegt und Sefström[2]) die Richtigkeit der Karsten'schen Versuche bestätigt. Um den Graphit von seinen Beimengungen zu befreien, schmilzt man ihn, nach Dumas und Stafs, mit kaustischem Kali zusammen, wäschst die Masse mit Wasser aus, behandelt das zurückbleibende Pulver erst mit Salpetersäure und dann mit Königswasser, und erhitzt es darauf stundenlang in Chlorgas bis fast zur Weifsglühhitze. Erdmann und Marchand fanden, dass das Erhitzen in Chlorgas nicht nothwendig sey. Beim Verbrennen eines nach dieser abgekürzten Methode gereinigten Graphites (von Ceylon) blieb etwa $\frac{1}{2}$ Proc. Kieselerde in Gestalt von weifsen wolligen Flocken zurück. — Der Graphit krystallisirt in hexagonalen Tafeln, mit ausgezeichneter Spaltbarkeit parallel der Basis. Er ist metallglänzend, undurchsichtig, stahlgrau bis eisenschwarz, im reinsten Zustande kaum härter als Talk. Sein spec. Gew. beträgt 1,8 — 2,4, welche Abweichung von der gröfseren oder geringeren Quantität seiner fremden Bestandtheile herrührt. Er findet sich, bald als accessorischer Gemengtheil, bald zu gröfseren Partieen angehäuft, im Granit, Diorit, Gneus, Glimmerschiefer, Thonschiefer und Phorphyr verschiedener Gegenden. Bei Passau in Bayern, an einigen Orten Norwegens u. s. w vertritt er stellenweise den Glimmer im Gneuse und Glimmerschiefer. — Man benutzt den Graphit zur Verfertigung der Bleistifte und Graphittiegel, ferner als Maschinenschmiere, zum Anstreichen von Eisengusswaaren (Oefen) u. s. w. — Der künstliche Graphit scheidet sich beim Erstarren eines mit Kohlenstoff übersättigten Roheisens aus (s. Eisen, Eigenschaften). Er wird zuweilen in scharf ausgebildeten Krystallen erhalten und ist gewöhnlich reiner als der natürliche, sonst aber ganz von der nämlichen Beschaffenheit wie dieser.

Th. S.

Graphittiegel. Eine Art von Schmelztiegeln, deren Masse — zur gröfseren Feuerfestigkeit — mit Graphit gemengt ist. Siehe Schmelztiegel. *Th. S.*

Grasöl, ostindisches; ein ätherisches, gelbes, angenehm scharf schmeckendes, dem Rosenöl ähnlich riechendes, neutrales Oel, angeblich von *Andropogon Iwarancusa.* Bei der Rectification mit Wasser erhielt Stenhouse einen harzigen Rückstand und ein farbloses, weniger angenehm schmeckendes Destillat. Letzteres über Chlorcalcium entwässert fing bei 147° an zu kochen, dann stieg der Siedpunkt bis 160°, blieb einige Zeit stationär und ging dann noch weiter hinauf. Die Analyse gab C 83,76, H 11,47, O 4,78. Durch Behandlung mit Natrium wurde ein braunes Harz abgeschieden. Das abgegossene, nochmals rectificirte Oel gab nun O 88,37, H 11,5 = C_5H_4. *Wp.*

Graswurzelzucker s. Queckenwurzel.

---

[1]) S. dessen Archiv f. Bergb. u. Hüttenk. Bd. XII, S. 91.
[2]) Pogg. Ann. Bd. XVI, S. 168.

Gratiolin, von E. Marchand[1]) in der Gratiola officinalis aufgefundener, dem Digitalin verwandter Bitterstoff von unbekannter Zusammensetzung. Wenn man den ausgepressten Saft der Pflanze zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit Alkohol behandelt, filtrirt, darauf den Alkohol verdampft, und den Rückstand mit Wasser extrahirt, so bleibt eine bittere, harzähnliche Substanz, Vauquelin's *matière resinoide amère* zurück, woraus Marchand das Gratiolin darstellte, indem er die alkoholische Lösung dieses Rückstandes erst so lange mit schwefelsaurem Eisenoxyd versetzte, als dasselbe mit der darin enthaltenen Gerbsäure noch eine blaue Färbung erzeugte, dann mit einer angemessenen Quantität Kalkhydrat schüttelte, welches die Schwefelsäure und das Eisensalz fällte, die filtrirte Lösung zur Entfärbung mit Thierkohle behandelte, darauf über Schwefelsäure zur Trockne verdunstete, und den Rückstand erst mit Wasser, dann mit Aether auszog, worauf die übrigbleibende syrupartige Masse, in Alkohol gelöst, beim freiwilligen Verdunsten desselben das Gratiolin als eine weifse warzenähnliche Masse gab.

Das Gratiolin ist eine sehr bitter schmeckende Substanz, wenig löslich im Wasser, dem es jedoch seine Bitterkeit im hohen Grade mittheilt. Durch einen nur geringen Zusatz von Alkohol wird seine Auflöslichkeit im Wasser bedeutend vermehrt. Es ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser schmilzt es und schwimmt in ölartigen Tropfen auf seiner Oberfläche. In höherer Temperatur bläht es sich auf, verkohlt, und hinterlässt nach dem Glühen in der Regel eine kleine Menge Asche. — Es wird von Schwefelsäure mit purpurrother Farbe gelöst, die auf Zusatz von Wasser verschwindet, wobei sich die Flüssigkeit trübt. Auch Salpetersäure und Salzsäure lösen es, erstere zu einer farblosen, letztere zu einer gelben Flüssigkeit auf. — Kaustisches Kali und Ammoniak färben es, ohne es zu lösen, jenes zuerst grün, dann gelbgrün, worauf zuletzt die Farbe wieder verschwindet, dieses ebenfalls vorübergehend schmutzig blau.

Die wässerige Lösung des Gratiolins wird durch Gerbsäure gefällt.

H. K.

Graubraunsteinerz s. Braunstein. Bd. I. S. 933.

Graugültigerz. Der mineralogische Begriff, welchen man mit diesem, besonders im sächsischen Erzgebirge gebräuchlichen bergmännischen Namen verbindet, ist etwas schwankend. Einige Forscher verstehen darunter ein silberhaltiges Arsenikfahlerz (s. Fahlerz), andere ein silberarmes (und wahrscheinlich zugleich kupferreiches) Weifsgültigerz (s. d.).

Th. S.

Graumanganerz syn. mit Graubraunsteinerz.

Graupen oder Graupenerz nennt man die kleinen Erzbrocken, welche durch den — zur nassen Aufbereitung gehörigen — Process des sogenannten Siebsetzens von den tauben Gesteinsbrocken getrennt worden sind. Siehe Stuferz und Schlich.

Th. S.

Grauspiefsglanzerz (Antimonglanz, Schwefelantimon — *Antimoine sulfuré* — *Sulphuret of Antimony*) heifst das

[1]) Journ. de Ch. Med. 1845. Juli. p. 357. — Berz. Jahresbericht. XXVI. Jahrgang. S. 725.

natürlich vorkommende Schwefelantimon von der Zusammensetzung SbS_3, also hierin dem Antimonoxyd SbO_3 entsprechend. Zufolge dieser Zusammensetzung sollte es 72,77 Proc. Antimon und 27,23 Proc. Schwefel enthalten, womit die von Thomson, Davy und Brandes gelieferten Analysen desselben nahe übereinstimmen. Gewöhnlich ist es durch etwas Schwefeleisen, und nicht selten auch durch Schwefelblei verunreinigt, weshalb es beim Auflösen in erhitzter Chlorwasserstoffsäure einen Rückstand von Chlorblei zu hinterlassen pflegt. Durch Salpetersäure wird es unter Abscheidung von Antimonoxyd zersetzt. In fein gepulvertem Zustande mit Kalilauge gekocht, färbt es sich gelb und wird grofsentheils gelöst. Setzt man zu dieser Auflösung eine Säure, so entsteht ein gelbrother Niederschlag. Vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, schmilzt es sehr leicht, verbreitet dabei einen Geruch nach schwefliger Säure, und beschlägt die Kohle mit Antimonoxyd. — Die Krystallform des Grauspiefsglanzerzes ist rhombisch; die Krystalle sind meist lang-säulenförmig, spiefsig oder nadelförmig ausgebildet. Sehr vollkommen spaltbar in einer Richtung, welche einer makrodiagonalen Abstumpfungsfläche der rhombischen Säule entspricht. Das Grauspiefsglanzerz ist metalllisch glänzend, undurchsichtig, von bleigrauer ins Stahlgraue übergehender Farbe, zuweilen bunt angelaufen. Besitzt etwa die Härte des Gypses. Spec. Gew. = 4,5 — 4,7. — Findet sich auf Erzgängen im Gneuse, Glimmerschiefer, Granit, Thonschiefer u. s. w. An mehreren Orten kommt es so häufig vor, dass man es bergmännisch gewinnt. Man erzeugt daraus theils das sogenannte *Antimonium crudum* (s. Antimonsulfür), theils metallisches Antimon (s. Antimon). *Th. S.*

Grauwacke (Traumate-Graywacke). Eine zu den Conglomeraten gehörende Gebirgsart, aus mehr oder weniger abgerundeten Bruchstücken und Körnern verschiedener Gesteine (Quarz, Thonschiefer, Kieselschiefer, Granit, Porphyr u. s. w.) bestehend, welche durch verschiedenartige — gewöhnlich quarzige oder thonschieferartige — Bindemittel zusammengekittet sind. — Unter Grauwacken Gruppe versteht der Geognost eine Gruppe von Gebirgsarten zwischen der Kohlenformation und dem Urgebirge. Die eigentliche Grauwacke macht nur ein Glied dieser Gruppe aus. *Th. S.*

Gravidin oder Kyesthein (von κυειν und ἐσθης) ist eine Substanz, welche zuerst von Nauche[1]) im Harn schwangerer Frauen beobachtet wurde. Er fand nämlich, dass der Harn in der Schwangerschaft, wenn er einige Tage steht, eine Substanz ausscheidet, die sich theils als milchiger Bodensatz absetzt, theils die Oberfläche als eine filamentöse Haut überzieht. Diese Erscheinung sollte sich vorzüglich im zweiten und dritten, weniger im vierten bis siebenten Monate, gar nicht im ersten, achten und neunten Monate wahrnehmen lassen. Ueber die chemische Zusammensetzung des Gravidins, so wie über die Beziehung desselben zur Schwangerschaft sind seitdem zahlreiche, zum Theil leider widersprechende Beobachtungen mitgetheilt. G. Bird, Stark[2]), Möller, Lehmann u. A. fanden in der Haut einen ei-

[1]) Journ. de Chim. méd. 1839 Fevr. p. 64.
[2]) The Lond. and Edinb. monthly Journ. 1842.

weifsartigen Stoff, welcher bald mit dem Caseïn, bald dagegen mit dem Albumin in seinem Verhalten übereinkam. Lehmann konnte aufserdem mit Aether ein buttersäurehaltiges Fett ausziehen. Mit diesen Angaben stimmen die Erfahrungen Anderer nicht überein. Kane[1]) konnte unter 85 Fällen nur vier Mal eine eiweifsartige Substanz auffinden. Scheerer suchte eine solche, so wie auch Fett, ebenfalls vergebens, und leitete die Bildung des Häutchens von aufgelöstem Schleimstoff her, welcher beim Stehen an der Luft Sauerstoff anziehe, und dadurch unlöslich werde. Als einen constant vorkommenden Bestandtheil der Harnhaut fanden alle Beobachter Erdphosphate, insbesondere phosphorsaure Ammoniak-Talkerde.

Ebenso wie über die Zusammensetzung des Gravidins sind auch über die Beziehungen desselben zur Schwangerschaft die Ansichten verschieden. Die meisten Beobachter kommen darin überein, dass diese Erscheinung nicht dem Zustande der Schwangerschaft eigenthümlich sey, sondern auch nicht selten während der Lactation gefunden werde und sogar bei männlichen Individuen mit Blasencatarrh, Lungenphthise, chronischer Arthritis u. s. w. Die Hypothese, dass das Gravidin durch im Organismus gebildete Milchbestandtheile, welche mit dem Harn ausgeleert würden, hervorgebracht werde, behält hiernach wenig Wahrscheinlichkeit für sich. *F.*

Gravimeter s. Aräometer. Bd. I. S. 483.

Greenockit. Ein nach seinem Entdecker, Lord Greenock, benanntes Mineral, welches nach Connel's und Thomson's Analysen reines Schwefelcadmium CdS ist. In Chlorwasserstoffsäure ist es beim Erwärmen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff löslich. Im Kolben erhitzt decrepitirt es und zeigt, so lange es heifs ist, eine karminrothe Färbung. Mit Soda auf Kohle geschmolzen, giebt es den charakteristischen rothbraunen Beschlag von Cadmiumoxyd. — Der Greenockit hat eine hexagonale Krystallform. Gewöhnlich kommt er in kleinen, einzeln aufgewachsenen Krystallen vor, welche Combinationen einer gerade abgestumpften hexagonalen Säule mit mehreren hexagonalen Pyramiden sind. Hierbei findet die Eigenthümlichkeit Statt, dass letztere sich vorzugsweise nur an dem einen (freistehenden) Säulenende ausgebildet haben, wodurch die ganze Gestalt ein kegelartiges Aussehn erhält. — Hat sich bisher nur zu Bishopton bei Glasgow in Schottland gefunden, und kommt hier in Blasenräumen und Klüften eines theils porphyr-, theils mandelsteinartigen Trapps vor, begleitet von Prehnit, Kalkspath u. s. w. *Th. S.*

Grenadin s. Granatin.

Grobkalk, (Nummulitenkalk, grobkörniger Meerkalk, Seemuschelkalk, Pariser Kalk — *Calcaire grossier*) ist ein zur Pariser Tertiärformation gehöriges Gebirgsglied. Es ist ein zum Theil sandiger — mehr oder weniger mit Quarzkörnern gemengter — Kalkstein von lichtgrauer Farbe. Er ist aufserordentlich reich an Muschel-Versteinerungen; in einigen Gegenden bilden diese seinen Hauptbestandtheil. Aufser in der Pariser Gegend findet er sich an ver-

[1]) The Americ. Journ. of med. Sc. 1842.

schiedenen Orten Deutschlands, Oesterreichs, Ungarns u. s. w., auch in Afrika, Süd-Amerika u. s. w. *Th. S.*

Grobkohle nennt man in einigen Gegenden Deutschlands eine unreine Art der Schieferkohle (s. Steinkohle), welche durch Dickschieferigkeit, grobes Korn, geringen Glanz und — wegen ihrer fremden Beimengungen — durch ein hohes specif. Gew. charakterisirt ist. *Th. S.*

Grönlandit. So nannte man früher einen an mehreren Orten Grönlands vorkommenden, schön roth gefärbten, schaaligen Granat. Es ist, wie der Almandin, ein Thoneisengranat (s. Granat). *Th. S.*

Grossular. Ein wegen seiner stachelbeergrünen (*grossularia*, die Stachelbeere) Farbe so benannter Granat (s. d.). Er gehört zu den Thonkalkgranaten. Gewöhnlich ist er stark durchscheinend. Findet sich besonders am Wilui in Sibirien und am Rizoni-Berge in Tyrol. *Th. S.*

Grossulin syn. mit Pectin.

Grubengas, Sumpfgas, Steinkohlengas, Wasserstoffsubcarburet, gekohlter Wasserstoff, Kohlenwasserstoff im Minimum, schwere brennbare Luft, *Gas des marais*, *Gas hydrogène protocarburé*, *light carburetted Hydrogen*, *Pitgas*.

Formel: CH_2 oder C_2H_4.

Zusammensetzung:

1 Aeq. Kohlenstoff . . .	75,0
2 Aeq. Wasserstoff . . .	25,0
	100,0

In Gasform:	Spec. Gewicht.
½ Vol. Kohlendampf	0,4146
2 Vol. Wasserstoff	0,1382
1 Vol. Grubengas	0,5528

Das Vorkommen des Grubengases in der Natur ist, so weit die Erfahrung reicht, an das Vorhandensein in Verwesung begriffener Stoffe organischen Ursprungs geknüpft. Es bildet sich in gröfster Menge in den Steinkohlenlagern durch eine bis jetzt nicht genügend erklärte, langsam fortschreitende, freiwillige Zersetzung der Steinkohlen, in Folge deren Grubengas nebst mehr oder weniger Kohlensäure entweicht, und wahrscheinlich eine kohlenstoffreichere Kohle zurückbleibt. Diese Gasmischung sammelt sich dann in den unterirdischen Höhlungen des Flötzgebirges oft in so beträchtlicher Menge an, und ist nicht selten so stark darin conprimirt, dass es sich Bahn bricht, wenn die Grubenarbeiter beim Abbau der Kohlenlager solchen Räumen nahe kommen, und dann aus den dadurch entstandenen Spaltenräumen anhaltend mit Gewalt hervordringt. — Die Untersuchung dieser Gase hat die Chemiker vielfach beschäftigt. Die zuletzt bekannt gewordenen Versuche sind mit übereinstimmenden Resultaten von Graham und andererseits von L. Playfair mit einer Reihe verschiedener Grubengase aus englischen Steinkohlenbergwerken angestellt. Beide fanden den Gehalt derselben an reinem Grubengas von etwa 80% bis 96% variirend. Sie zeigten sich frei von

Kohlenoxyd, Wasserstoff und ölbildenden Gase, einige sogar auch von Sauerstoff; alle enthielten aber Stickstoff in abweichenden Verhältnissen, und selbst die sauerstoffreicheren in weit gröfserem Maafse, als der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft entspricht. Andere Grubengase aus englischen Kohlenwerken sind früher von Turner[1]) und Anderen mit gleichen Resultaten analysirt. Bischof[2]) fand in den im Saarbrück'schen aus der ältesten Kohlenformation sich entwickelnden brennbaren Gasen einen Gehalt an ölbildendem Gas, der bei dem in den Wellesweiler Stollen ausströmenden Gase gegen 6 Procent beträgt. Er fand folgende Zusammensetzung des Gases aus dem

	Grubengas.	ölbild. Gas.	Stickstoff.	Kohlensäure.
Wellesweiler Stollen	87,43	6,05	2,22	4,30
Gerhards Stollen	79,84	1,90	14,36	3,90

Die Unvollkommenheit der dabei in Anwenduug gebrachten analytischen Methode macht indess jenes Resultat um so mehr zweifelhaft, als diese beiden Fälle bislang vereinzelt dastehen, abgesehen davon, dass der Gehalt von 6 Procent ölbildendem Gase in einem brennbaren Gasgemenge diesem die Eigenschaft ertheilt haben müsste, mit einer hell leuchtenden Flamme zu verbrennen. Jedenfalls bedürfen jene Versuche einer sorgfältigen Wiederholung.

Dadurch, dass in den Kohlenbergwerken das aus den Spalten in die Räume der Arbeiter sich ergiefsende Grubengas (*Pitgas*) sich hier mit der atmosphärischen Luft mischt, entstehen die den Bergleuten so gefährlichen explosiven Gemenge, schlagende Wetter, feuerige Schwaden (*feu terrou*, *Fire damp*) genannt, welche durch die Grubenlichter entzündet, nicht selten die furchtbarsten Explosionen und Zerstörungen zur Folge haben. Ueber die Mittel, denselben vorzubeugen, vergleiche man den Art. Davy's Sicherheitslampe Bd. II., S. 502.

Eine andere jener sehr ähnliche Bildung des Grubengases findet auf dem schlammigen Boden der Sümpfe durch Verwesung der daselbst befindlichen Pflanzenüberreste Statt. Die Gasblasen, welche aus allem sumpfigen Wasser emporsteigen, wenn man den Grund mit einem Stocke aufrührt, bestehen in der Regel nur aus Kohlensäure und Grubengas Man pflegt es zur Unterscheidung von dem in den Steinkohlengruben vorkommenden Gase mit dem Namen Sumpfgas zu bezeichnen, obwohl beide in ihrer Zusammensetzung und chemischen Verhalten identisch sind.

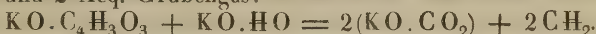
Aufserdem hat man das Grubengas noch an vielen anderen Stellen der Erdoberfläche angetroffen. Das von Th. Thomson[3]) untersuchte brennbare Gas, welches in der Nähe von Glasgow an dem Ufer eines Baches bei Bedlay hervordringt und angezündet, wochenlang mit gelblicher Flamme fortfährt zu brennen, besteht nach ihm aus 87,5 Vol. Grubengas und etwa 12,5 Vol. atmosphärischer Luft. Das heilige Feuer von Baku wird nach Hefs[4]) ebenfalls durch verbrennendes Grubengas gebildet, dem wenige Procente Stickgas und Kohlensäure, und aufserdem Dämpfe von Steinöl beigemengt sind. Ein von Bischof analysirtes Gas, welches sich aus dem Bohrloch eines artesischen Brunnens bei Liekwege im Schaumburg'schen entwickelte,

---

[1]) Phil. Mag. Vol. XIV. p. 1.
[2]) The Edinburgh new philosophical Journal. Vol. XXXIX. p. 332 u. XXX. 127.
[3]) Daselbst Vol. I. p. 67.
[4]) Journ. für pract. Chem. Bd. XIII. S. 514.

und mit bläulicher an der Spitze gelber Flamme verbrannte, soll nach ihm nach Entziehung der Kohlensäure neben 79 Procent Grubengas und circa 5 Procent unverbrennliches Gas, 16 Procent ölbildendes Gas (?) enthalten. Dieser Angabe widerspricht jedoch die angeführte Beobachtung, dass es nur mit schwach leuchtender Flamme verbrennt, da ein entzündliches, (nicht explosives) Gasgemenge, worin $1/_6$ der darin enthaltenen brennbaren Gase aus ölbildendem Gase besteht, eine stark leuchtende Flamme giebt.

Die künstliche Bildung des Grubengases geht unter den verschiedenartigsten Verhältnissen vor sich. Es ist ein constantes Product der trocknen Destillation von Holz, Torf und Steinkohle, und macht nebst Wasserstoff den Hauptbestandtheil des Leuchtgases aus (s. den Art. Gasbeleuchtung S. 356). Es bildet sich ferner, jedoch stets noch mit ölbildendem Gas gemengt (Dumas), beim Hindurchleiten von Weingeistdämpfen durch eine glühende Röhre, wobei 4 Vol. der letzteren in 2 Vol. Kohlensäure und 6 Vol. Grubengas zerfallen, oder aus ölbildendem Gase in starker Rothglühhitze unter Absatz von Kohle, welchem Umstande ohne Zweifel das Leuchtgas einen Theil seines Gehaltes an Grubengas verdankt. Am reinsten wird dasselbe erhalten, wenn man 1 Theil krystallisirtes essigsaures Natron oder trockenes essigsaures Kali mit einer Mischung von 2 Thle. Kalihydrat und 3 Thle. Kalkhydrat oder mit 5 Thle. des zur Stickstoffbestimmung nach der Methode von Will und Varrentrapp gebräuchlichen Natronkalks in einer Retorte oder schwer schmelzbaren weiten Glasröhre vom hinteren Ende an gelinde erhitzt. 1 Aeq. wasserhaltige Essigsäure zerfällt dabei geradeauf in 2 Aeq. Kohlensäure und 2 Aeq. Grubengas:



$$KO.C_4H_3O_3 + KO.HO = 2(KO.CO_2) + 2CH_2.$$

Der Zusatz von Kalkhydrat zu jener Mischung von Kalihydrat und essigsaurem Kali ist, obschon die Zersetzung auch ohne denselben vor sich geht, nothwendig, um das Zerfressen der Glasgefäfse durch das schmelzende Kali zu vermeiden. Von dem kalkhaltigen Gemenge in den angegebenen Verhältnissen wird beim gelinden Glühen das Glas nur wenig angegriffen. Die nämliche Wirkung wie Kalihydrat, übt auch Barytерdehydrat, wenn es mit essigsaurem Kali innig gemengt, erhitzt wird. Nach Persoz ezhält man endlich das Grubengas, doch weniger rein, auch aus dem Aceton, dadurch, dass man dessen Dampf langsam über schmelzendes Kalihydrat leitet.

Das Grubengas ist ein farb- und geruchloses Gas, und hat bis jetzt weder durch starken Druck, noch durch Temperaturerniedrigung condensirt werden können; es ist kaum löslich in Wasser, welches nur $1/_{27}$ seines Volumens davon aufnimmt, etwas löslicher in Alkohol, sehr brennbar und verbrennt an der Luft mit einer dem brennenden Kohlenoxydgas ähnlichen bläulichen, schwach leuchtenden Flamme. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,558 (Thomson). (berechnet = 0,5528). Da 1 Vol. Grubengas $1/_2$ Vol. Kohlendampf und 2 Vol. Wasserstoff enthält, so folgt daraus, dass es zu seiner vollständigen Verbrennung 2 Vol. Sauerstoff erfordert, um damit 2 Vol. Wasserdampf und 1 Vol. Kohlensäure zu erzeugen. Ein solches explosives Gemenge wird mit Leichtigkeit durch den elektrischen Funken entzündet, und bewirkt eine noch weit heftigere Verpuffung, wie gewöhnliches Knallgas. Mit einem gleichen Volumen Sauerstoff verpufft, zerlegt es sich in Kohlenoxydgas und freien Wasserstoff.

Das reine Grubengas ist nicht giftig, es wirkt nur, wie der Stick-

stoff und Wasserstoff negativ schädlich, in so fern einer damit gemengten Luft die zur normalen Respiration erforderliche Menge Sauerstoff fehlt. Man hat zwar die ungesunde Beschaffenheit sumpfiger Gegenden den Exhalationen von Grubengas zugeschrieben, welches allerdings als Sumpfgas daselbst auftritt, allein dem widerspricht die Erfahrung, dass die in den Kohlengruben beschäftigten Arbeiter durch das beständig eingeathmete Gas auch auf die Dauer keinen nachtheiligen Einfluss auf ihre Gesundheit verspüren. Wenn daher die Krankheiten, welche man in sumpfigen und morastischen Gegenden den Ausdünstungen der letzteren zuzuschreiben pflegt, wirklich durch das Einathmen giftiger gasförmiger Stoffe hervorgerufen werden, so dürfte anzunehmen seyn, dass andere gleichzeitig auftretende vielleicht schwefel- oder stickstoffhaltige Gase viel mehr daran betheiligt sind, als das an und für sich unschädliche Sumpfgas.

Durch wiederholte Schläge von elektrischen Funken, welche man durch reines trockenes Grubengas gehen lässt, wird es zum Theil zerlegt, indem sich das ursprüngliche Volumen vergröfsert, in Wasserstoff und sich ausscheidende, mit starkem Terpentingeruch behaftete Kohle. Feuchtes Gas erleidet diese Veränderung viel rascher, als trockenes. Eine ähnliche Zersetzung erfährt dasselbe beim wiederholten Hindurchleiten durch eine weifs glühende Porcellanröhre. Aber auch hier erfolgt die Zersetzung immer nur unvollständig. Das sich dabei (durch frei werdendes Wasserstoff) vergröfsernde Gasvolumen nimmt einen brenzlichen Geruch an, und in einem mit Schwefelsäure gefüllten vorgelegten Kaliapparat condensiren sich gelbe ölartige Tropfen, welche in Berührnng mit der Säure dieselbe alsbald dunkelbraun färben, und ihr einen brenzlichen Geruch ertheilen, während sich ihre Oberfläche mit grünlichen, beim Erkalten zum Theil erstarrenden Tropfen bedeckt. Beim nachherigen Verdünnen der Säure mit Wasser scheidet sich eine hellbraune süfslich riechende Flüssigkeit aus, deren Zusammensetzung und chemische Natur indess nicht weiter untersucht sind (Bischof).

Das Grubengas geht mit anderen Körpern nicht direkt Verbindungen ein; es vereinigt sich aber mit Chlor unter Bildung von Salzsäure und erzeugt damit mehrere Substitutionsproducte, worin der Wasserstoff Aequivalent für Aequivalent durch Chlor vertreten ist. Grubengas und Chlor wirken im Dunkelen nicht auf einander; dagegen erfolgt ihre Vereinigung leicht im zerstreuten Lichte, sogar mit heftiger Explosion, wenn man 1 Vol. Grubengas mit dem dreifachen Vol. Chlor dem Tageslichte aussetzt, welche momentan erfolgt, sobald dies Gemenge von einem Sonnenstrahl getroffen wird.

Die Heftigkeit dieser Einwirkung lässt sich dadurch vermindern, dass man die Mischung mit einem indifferenten Gase, z. B. Kohlensäure verdünnt. Auf diese Weise erhielt Dumas [1]) das Grubengas (aus Essigsäure dargestellt), fast völlig in Kohlensuperchlorid $C€l_2$ umgewandelt. Gleichzeitig waren dabei kleine Mengen des durch seinen charakteristischen Geruch leicht erkennbaren Chloroforms gebildet. Dieser Versuch wurde später von Melsens mit dem aus Sümpfen gesammelten Gase mit gleichem Resultat wiederholt, woraus er einen Beweis für die bis dahin in Frage gestellte Indentität des Sumpfgases mit dem aus Essigsäure erhaltenen Grubengase herleitete. Neben dem Kohlensuperchlorid gab ihm das

---

[1]) Annal. der Chemie. Bd. XXXIII. S. 187.

Sumpfgas noch eine kleine Menge sternförmig gruppirter Krystalle von Kohlensesquichlorid C_2Cl_3 (s. weiter unten). Bei Gegenwart von Wasser entsteht statt des Chlorkohlenstoffs nur Salzsäure und Kohlensäure oder Kohlenoxyd. Wenn man zwei an einer Seite zu einer offenen Spitze ausgezogenen Glasröhren von gleicher Capacität, deren eine mit trockenem Chlorgas, die andere mit trockenem reinen Grubengas gefüllt ist, durch eine Kautschuckröhre verbindet, und die eingeschlossenen Gase, nachdem sie sich im Dunkeln vermischt haben, dem zerstreuten Tageslichte aussetzt, so verschwindet sehr bald die Farbe des Chlors, ohne dass eine merkliche Condensation eintritt, die dabei entstandenen gasförmigen Producte bestehen aus einem Gemenge von gleichen Volumtheilen Salzsäure und eines chlorhaltigen, mit grün gesäumter Flamme verbrennenden Gases, von noch zu ermittelnder Zusammensetzung (Varrentrapp und Kolbe). Es ist mehr als wahrscheinlich, dass letzteres Methylchlorid sey. Demnach würden durch Einwirkung des Chlors auf Grubengas, je nach den Mengenverhältnissen, in denen ersteres vorhanden ist, folgende Substitutionsproducte entstehen:

C_2H_4	Grubengas,
C_2H_3Cl	Methylchlorid,
$C_2H_2Cl_2$	unbekannt,
C_2HCl_3	Formylchlorid,
$C_2Cl_4 = 2\,CCl_2$	Kohlensuperchlorid.

Nach Bischof sollen gleiche Volumina Wellesweiler Grubengas und Chlorgas selbst in der Sonne nicht auf einander einwirken (?).

Reines Grubengas erleidet durch Chlorschwefel, Phosphorsuperchlorid oder Antimonsuperchlorid keine bemerkbare Veränderung; auch Brom wirkt nur schwierig darauf ein. Bei der Behandlung des aus Alkohol erhaltenen Grubengases mit Brom bildet sich allerdings eine ätherische Flüssigkeit, von der Zusammensetzung des Bromelayls CH_2Br oder $C_4{H_3 \atop Br} \cdot HBr$, allein dieselbe ist, wie Dumas und Stass gezeigt haben, nicht ein Zersetzungsproduct des Grubengases selbst, sondern des beigemengten ölbildenden Gases, womit das auf jenem Wege dargestellte Grubengas stets verunreinigt ist. — Es wird ferner weder von Jod, noch von rauchender Salpetersäure verändert, und auch nicht von rauchender Schwefelsäure absorbirt. Letzteres Verhalten giebt ein einfaches Mittel an die Hand, um Gemenge von Grubengas und ölbildendem Gas selbst quantitativ von einander zu trennen, was sehr vollständig gelingt, wenn man in ein über Quecksilber befindliches gemessenes Volumen des Gemenges eine am Platindraht befestigte, mit stark rauchender Schwefelsäure getränkte Coakkugel einführt (vergl. den Art. Eudiometer Bd. II., S. 1063).

Da, wie bereits erwähnt, das Grubengas mit anderen Körpern keine Verbindungen eingeht, so ist es nicht möglich, auf diesem Wege über sein Atomgewicht Gewissheit zu erlangen. Berzelius giebt daher der einfachsten Vorstellung den Vorzug, indem er es als eine Verbindung von 1 Aeq. Kohlenstoff mit 2 Aeq. Wasserstoff betrachtet, eine Vorstellung, die seiner Umwandlung durch Chlor in Kohlensuperchlorid zugleich die allereinfachste Erklärung verleiht. Andere, namentlich die französischen Chemiker verdoppeln obiges Atomgewicht und halten ihre Zusammensetzung durch die Formel C_2H_4 ausgedrückt, ohne sich indessen bestimmte Rechenschaft zu geben, wie die Atome in jener Verbindung grup-

pirt sind. Vielleicht dürfte die Ansicht sich künftig als die richtige bewähren, dass das Grubengas die Wasserstoffverbindung des Methyls sey $= H . C_2H_3$, gleich wie wir das Benzol nach der Formel $H . C_{12}H_5$ zusammengesetzt betrachten; sie würde wenigstens einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn sich die ausgesprochene Vermuthung bestätigt, dass das Grubengas durch ein gleiches Volumen Chlor in Methylchlorür umgewandelt wird. Ein Volumen Grubengas (Methylwasserstoff) würde dieser Hypothese zur Folge aus $\frac{1}{2}$ Volumen Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ Volumen Methylgas, ohne Condensation mit einander verbunden, zusammengesetzt seyn,

$\frac{1}{2}$ Vol. Methyl	0,5182
$\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff. . .	0,0346
1 Vol. Grubengas	0,5528.

Diese Betrachtungsweise würde noch zu einer anderen, nicht uninteressanten Frage führen, nämlich die, ob Alles, was man bisher für Grubengas angesehen hat, wirklich solches gewesen ist, oder ein blofs mechanisches Gemenge von Methyl und Wasserstoff. Dieser Zweifel ist um so natürlicher, da ein solches Gemenge gleicher Volumina Methyl und Wasserstoff nicht nur dasselbe specifische Gewicht besitzt, wie ein gleiches Volumen Grubengas, so wie es auch zur Verbrennung dieselbe Menge Sauerstoff erfordert, und dabei eben so viel Kohlensäure erzeugt, sondern da auch die Eigenschaften des Methyls an und für sich denen des Grubengases so nahe stehen, dass beide schwierig zu unterscheiden sind. Die Annahme, dass manche Gase, worin man Grubengas zu finden geglaubt hat, Methyl enthalten, wird noch durch die von Melsens mitgetheilte Beobachtung sehr unterstützt, dass sich bei der Einwirkung des Chlors auf Sumpfgas neben dem Kohlensuperchlorid, wie bereits erwähnt, aufserdem Krystalle von Kohlensesquichlorid bildeten, welches seine Entstehung offenbar nicht dem Grubengas verdankt, wohl aber von einem Gehalt an Methyl herrühren kann. *H. K.*

Grün, Braunschweiger. Unter dieser Benennung kommen verschiedene, als Malerfarbe benutzte, Kupferverbindungen vor. Eine derselben, welche indess gegenwärtig wenig oder gar nicht mehr benutzt zu werden scheint, ist das dreifach-basische Kupferchlorid ($3 CuO . CuCl + 4 aq.$), welches dargestellt wird, indem man metallisches Kupfer, mit einem Brei von Kupfervitriol, Kochsalz und Wasser vermischt oder mit Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure oder mit einer Auflösung von Salmiak besprengt, der Luft aussetzt, und den dabei allmälig entstehenden grünen Ueberzug abkratzt, abschlämmt, auswäscht und trocknet (vergl. d. Art. Grün, Bremer). Was gegenwärtig unter diesem Namen gewöhnlich vorkommt, früher aber den Namen Mineralgrün führte, ist basisch kohlensaures Kupferoxyd ($CO_2 . 2 CuO + HO$), und gewissermafsen eine Nachahmung des Berggrün, welches durch Mahlen des ebenso zusammengesetzten Kupfermalachits erhalten wird. Man gewinnt dasselbe, indem man Kupfervitriol mit kohlensaurem Alkali, oder Kupferchlorid (aus Kupfervitriol und Kochsalz dargestellt) mit kohlensaurem Kalk zersetzt, und die Mischung entweder dabei erwärmt, oder den Niederschlag mit heifsem Wasser auswäscht, wodurch er durch Kohlensäureverlust, oder nach Anderen durch Wasserverlust, seine ursprüngliche grünlich blaue Farbe verliert und in die

grüne Verbindung von angegebener Zusammensetzung übergeht. Es wird dann für den Verbrauch mit verschiedenen weifsen Körpern, z. B. Schwerspath, Gyps, vermischt, und bildet dadurch verschiedene Nüancen, die eine ziemlich unansehnliche Farbe haben, und seit der Einführung des Schweinfurter Grüns in diesem Zustande nicht häufig mehr benutzt werden, dagegen nach Stöckhardt jetzt häufig mit einer gröfseren oder geringeren Menge desselben gemischt vorkommen, und auch in dieser Vermischung den Namen Braunschweiger- oder Berggrün führen. *Schn.*

Grün, Bremer. Diese bekannte Maler- und Anstreichfarbe, welche wesentlich aus Kupferoxydhydrat besteht, wird nach Gentele[1]) auf folgende Weise fabrikmäfsig dargestellt: a) 225 Pfd. Kochsalz und 222 Pfd. Kupfervitriol werden trocken gemengt, und dann auf einem Stein mit Wasser zu einem etwas dicken Brei gemahlen, wobei sich die aufgelösten Antheile gegenseitig zu Kupferchlorid und schwefelsaurem Natron zersetzen. b) 225 Pfd. Kupferbleche (z. B. altes Schiffskupfer) werden in Quadratzoll grofse Stücke zerschnitten, und durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit Wasser von allen Unreinigkeiten befreit. c) Die Blechstückchen werden nun in den sogenannten Oxydirkästen mit dem aus Kochsalz und Kupfervitriol bereiteten Brei in $\frac{1}{2}$ Zoll dicken Lagen aufgeschichtet und diese Substanzen der gegenseitigeu Einwirkung überlassen. Die Oxydirkästen sind aus Dielen von Eichenholz ohne eiserne Nägel zusammengefügt und in einem Keller oder einem anderen gleichmäfsig temperirten Local aufgestellt. Das feuchte Salzgemenge absorbirt nun den Sauerstoff der Luft, durch dessen Wirkung auf das Kupfer Kupferoxyd entsteht, welches mit dem Kupferchlorid zu einem grünen unlöslichen basischen Salz ($3\,CuO . CuCl + 4\,aq.$) zusammentritt. Um diesen Erfolg möglichst zu beschleunigen, wird die Masse während des Stehens wöchentlich einige Male mit einer kupfernen Schaufel umgeschichtet. Nach Verlauf von drei Monaten hebt man die zerfressene Kupfermasse aus, bringt sie in einen Schlämmbottich, und sucht durch wenig Wasser alle salzigen Theile aus dem grünen Schlamm auszuwaschen. Das Waschwasser wird zu der Consistenz, die der Brei hatte, abgedampft, und der Rückstand wieder zu demselben Zweck verwandt. d) Der ausgewaschene Schlamm wird durch Abseihen von den Kupferstücken getrennt, und dann als Brei mit Handeimern, die 30 Pfd. Wasser fassen, in einen Bottich gemessen und darin tüchtig durchgerührt. e) So viel Mal 6 solcher Eimer voll Schlamm man erhalten hat, so viel Mal 12 Pfd. Salzsäure von 15° B. werden unter diesen Brei gerührt, worauf er 24 bis 36 Stunden lang stehen bleibt. f) In einen anderen Bottich (die sogenannte Bläubütte) bringt man für jede 6 Eimer angesäuerten Schlammes 15 solche Eimer voll Aetzkalilauge von 19° B., welche ungefärbt und rein filtrirt seyn muss. g) Wenn die Bütte e die gehörige Zeit gestanden hat, werden auf jede 6 Eimer Schlamm noch 6 Eimer Wasser eingerührt. h) Der Inhalt der Bütte e wird nun schnell in die Bläubütte f getragen, während einige Arbeiter den Inhalt der letzteren unausgesetzt umrühren. Das basische Salz, welches durch die Behandlung mit Salzsäure zum Theil in lösliches neutrales Salz überging, zersetzt sich dabei mit dem

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. LX, S. 455.

Kali in Chlorkalium und Kupferoxydhydrat. Nach beendeter Mischung lässt man die Masse 36 bis 48 Stunden lang stehen, dann wird der Niederschlag durch wiederholtes Anrühren mit Wasser und Decantiren gewaschen, bis ihm kein Kali mehr anhängt, hierauf auf Filtrirtüchern einige Wochen nass erhalten und der Luft ausgesetzt, und endlich zwischen Tuch gepresst, zerschnitten und an freier Luft oder in gelinder Wärme getrocknet. Die Temperatur muss dabei unter 25° R. bleiben, weil sonst das Hydrat chemisch gebundenes Wasser verliert und sich schwärzlich färbt. Auch durch andere Umstände, z. B. schwefelwasserstoffhaltige Luft, einen starken Eisengehalt der Salzsäure oder des Kupfers oder eiserne Geschirre, die bei der Bereitung benutzt wurden, kann die Bereitung leicht misslingen, so wie es überhaupt schwer ist, das Präparat immer von gleichem Farbenton herzustellen.

Nach anderen Angaben wird das Bremergrün auch nach folgenden Verfahrungsarten dargestellt: 1) Fein zerschnittenes Kupferblech wird mit Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure vermischt, und dieses Gemisch längere Zeit der Luft ausgesetzt, bis sich eine genügende Menge basisches Kupferchlorid gebildet hat, welches man dann durch Waschen und Schlämmen absondert, und auf angegebene Art durch Kalilauge zersetzt [1]. 2) Kupfervitriol und Kochsalz werden zusammen in Wasser aufgelöst, und diese Flüssigkeit nach dem Erkalten in eine Auflösung von Pottasche gegossen, wodurch basisch kohlensaures Kupferoxyd, vielleicht auch basisches Kupferchlorid, gefällt wird. Diesen Niederschlag wäscht man einige Male mit Wasser und übergiefst ihn dann unter Umrühren mit Aetzkalilauge, bis er gehörig blau geworden ist, worauf man ihn sorgfältig auswäscht und trocknet [2]. Das so aus kohlensaurem Kupferoxyd erzeugte Kupferoxydhydrat soll nach Palmstedt's Angabe sich weniger leicht durch Wasserverlust schwärzen, wie das direct aus einer Lösung durch Alkali niedergeschlagene, jedoch ist nach ihm zur Erreichung dieses Zwecks eine vorausgehende Behandlung des Niederschlages mit kochendem Wasser nöthig, wodurch er dichter wird. Vielleicht ist der Umstand, dass das aus einem schon gebildeten Niederschlag abgeschiedene Kupferoxydhydrat sich weniger leicht zersetzt, auch bei der Darstellung aus basischem Kupferchlorid von wesentlichem Einfluss. 3) Durch Zusammenmischen von aufgelöstem Kupfervitriol und Chlorcalcium bereitet man eine Auflösung von Kupferchlorid, welche durch Absetzen und Decantiren von dem ausgeschiedenen Gyps getrennt wird. Die klare grüne Lösung vermischt man darauf mit Kalkmilch oder fein geschlämmter Kreide, wodurch ein grünlicher Niederschlag entsteht, welcher wahrscheinlich basisches Kupferchlorid enthält oder ganz daraus besteht. Der Kalk löst sich dabei auf und diese Lösung wird wieder als Chlorcalcium verbraucht. Der Niederschlag wird mit Aetzkalilauge, oft auch noch zugleich mit Kupfervitriol und Salmiak vermischt, damit einige Zeit in Berührung gelassen, dann ausgewaschen und getrocknet [3]. 4) Man fällt eine Auflösung von Kupfervitriol, Bittersalz und etwas Weinstein durch Pottasche, indem man die Auflösung der ersteren in die Pottaschenlösung giefst, und von letzterer einen Ueberschuss anwendet [4].

[1]) Dingl. Journ. Bd. LXXXIX. S. 51.
[2]) Prechtl's technol. Encykl. Bd. IX. S. 9.
[3]) Schuberth's techn. Chem. Bd. II. S. 326.
[4]) Dingl. Journ. Bd. LX. S. 455.

Das Bremergrün kommt im Handel in verschiedenen Sorten oder Nummern vor, welche durch Vermischen des Niederschlags mit leichten weifsen Körpern erzeugt werden, wozu nach Stöckhardt gewöhnlich fein geschlämmter Gypsbrei benutzt wird. Es bildet leichte und lockere Stücke von hellblauer oder grünlich blauer Farbe, die sich an feuchter Luft allmälig mit einer festeren Rinde von tief blauer Farbe überziehen. Als Wasserfarbe gebraucht, giebt es ein helles Blau (weshalb es auch oft Bremer Blau genannt wird), in Oel dagegen ein schönes Grün, welches dadurch entsteht, dass sich das Kupferoxyd chemisch mit den Bestandtheilen des Oels (Margarinsäure, Oelsäure etc.) verbindet. *Schn.*

Grün, Scheele'sches s. Mineralgrün.

Grün, Schweinfurter. Diese prächtig grüne Verbindung, welche gegenwärtig in grofsen Quantitäten fabricirt und als Oel-, Wasser- und Kalkfarbe angewendet wird, wurde, nach der gewöhnlichen Annahme, im Jahre 1814 von Rusz und Sattler in Schweinfurt erfunden, nach anderen Angaben[1]) dagegen schon vor dieser Zeit unter dem Namen Wiener- oder Mitisgrün von Wien aus in den Handel gebracht. Ihre Zusammensetzung und Bereitung war einige Zeit Fabrikgeheimniss, bis Liebig und nach ihm Braconnot dieselbe kennen lehrten. Ehrmann ermittelte dann ihre quantitative Zusammensetzung. Nach ihm ist diese Verbindung im reinen Zustande nach der Formel $\bar{A}c \cdot CuO + 3(AsO_3 \cdot CuO)$ zusammengesetzt und enthält in 100 Thln. 31,29 Kupferoxyd, 58,65 arsenige Säure und 10,06 Essigsäure. Man bereitet sie nach seiner Angabe auf folgende Art: Gleiche Gewichtstheile arsenige Säure und neutrales essigsaures Kupferoxyd werden, jedes für sich, in Wasser aufgelöst, und die concentrirten Auflösungen siedend heifs zusammengemischt. Es entsteht sogleich ein flockiger olivengrüner Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd, während in der Flüssigkeit Essigsäure frei wird. Lässt man diesen Niederschlag mit der Flüssigkeit ruhig stehen, so verändert er alsbald sein Ansehen; er zieht sich zusammen, verliert die flockige Beschaffenheit, und wird dicht und krystallinisch; zugleich entstehen in ihm grüne Flecken, die allmälig gröfser werden, und nach Verlauf einiger Stunden hat er sich gänzlich in eine krystallinisch körnige Masse von intensiv grüner Farbe umgewandelt. Diese Masse, welche dann abfiltrirt und gewaschen wird, ist die neue Verbindung; ihre Bildung erfolgt dem Anschein nach dadurch, dass aus dem im Anfang entstandenen arsenigsauren Kupferoxyd arsenige Säure austritt und durch Essigsäure ersetzt wird. Wird die Mischung gekocht, so findet dieselbe Umwandlung in wenigen Minuten Statt, das Doppelsalz ist dann aber feiner zertheilt und besitzt eine weniger lebhafte Farbe. Am schönsten wird es, wenn man das Gemenge gleich nach dem Zusammengiefsen der beiden Auflösungen mit dem gleichen Volum Wasser vermischt, und diese Mischung — am besten in einem Kolben, welcher bis an den Hals davon gefüllt wird, weil in einem Gefäfse mit weiter Mündung an der Oberfläche der Flüssigkeit sich leichter und mehr Krystalle bilden, welche dann durch ihr Niedersinken auch den übrigen Theil des Salzes zur Ausscheidung disponiren würden —

[1]) Dingler's polytechn. Journ. Bd. IX. pag. 452 und Bd. LII. S. 271.

ruhig stehen lässt; es bildet sich dann erst nach Verlauf von zwei bis drei Tagen, und nimmt dabei eine mehr grobkörnige Beschaffenheit und die lebhafteste grüne Farbe an. — Nach Liebig wird die Verbindung dargestellt, indem man 4 Thle. gemeinen Grünspan und 3 Thle. arseniger Säure, jedes für sich, in der hinreichenden Menge heifsen gewöhnlichen Essigs auflöst, die Flüssigkeiten zusammenmischt, und das klare hellgrüne Gemisch abdampft, wobei zuerst ein geringer gelblicher Niederschlag entsteht, welcher von den Beimengungen des Essigs herrührt und beseitigt wird, dann aber das Doppelsalz als grüner krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge ausgeschieden wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit kann zur Darstellung neuer Portionen benutzt werden. — Aus Kupfervitriol kann man das Schweinfurter Grün nach Braconnot darstellen, indem man 3 Thle. desselben in wenig Wasser auflöst, diese heifse Flüssigkeit mit einer ebenfalls heifsen und concentrirten Lösung von 4 Thln. arseniger Säure in 4 Thln. gewöhnlicher Pottasche vermischt, wodurch ein schmutzig grüner Niederschlag entsteht, und dann der Mischung 3 Thle. concentrirten Holzessig, oder so viel, dass sie etwas nach Essigsäure riecht, hinzufügt. Der Niederschlag nimmt alsbald an Volum ab, und verwandelt sich, wenn man einige Stunden nach dem Mischen, sobald sich an der Oberfläche eine grüne Haut zeigt, erhitzt, in ein schön grünes krystallinisches Pulver, welches man, um die Ausscheidung und Beimischung von arseniger Säure zu verhindern, dann sogleich abfiltrirt und mit kochendem Wasser auswäscht.

Das arsenig-essigsaure Kupferoxyd bildet ein aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver von smaragdgrüner Farbe, die um so satter ist, je gröfser die Krystalle sind, aber durch Zerreiben des Salzes immer dieselbe Nüance annimmt. Durch Luft und Licht wird es nicht verändert, und in Wasser ist es ganz unlöslich, wird aber durch längeres Kochen mit demselben bräunlich, wahrscheinlich durch Verlust von Essigsäure. Concentrirte Essigsäure und stärkere Mineralsäuren lösen es auf unter Abscheidung von arseniger Säure. Von Ammoniak wird es mit dunkelblauer Farbe aufgelöst. Fixe Alkalien zersetzen es und scheiden Kupferoxydhydrat ab, welches aber in der Wärme alsbald in schwarzes Oxyd und dann in orangerothes Oxydul übergeht, indem ein Theil der arsenigen Säure ihm Sauerstoff entzieht, und sich in Arseniksäure verwandelt.

In den Fabriken wird das Schweinfurter Grün entweder aus krystallisirtem Grünspan, nach einem, dem Ehrmann'schen ähnlichen Verfahren dargestellt, — in welchem Fall es am schönsten, aber auch am theuersten wird, und wobei aus der von dem Niederschlag getrennten Flüssigkeit durch Zusatz eines Alkali noch ein Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd erhalten werden kann, welcher durch Behandlung mit Essigsäure eine schönere Farbe annimmt, und dann noch eine geringere Sorte Schweinfurter Grün bildet, — oder man bereitet es aus gemeinem Grünspan. Man verfährt dabei nach Karmarsch[1]) auf folgende Art: 100 Pf. fein gepulverter weifser Arsenik werden mit der nöthigen Vorsicht gegen Verstäuben in einen kupfernen Kessel eingetragen, welcher 1500 Pf. Wasser enthält, und durch Kochen in demselben aufgelöst, indem man das verdampfte Wasser von Zeit zu

[1]) Prechtl's technol. Encyclopädie. Bd. IX. S. 30.

Zeit wieder ersetzt. Auf den Kessel ist ein an der vorderen Seite mit einer Thür versehener Mantel oder Schlauch aufgesetzt, welcher den Wasserdampf und die durch denselben mit fortgeführten Antheile der arsenigen Säure aus dem Arbeitslocal ableitet. In einen anderen kupfernen Kessel bringt man 70 Pf. in Stücke zerschlagenen Grünspan und 300 Pf. Wasser, und erwärmt diese Mischung unter häufigem Umrühren auf 70° R., bis der Grünspan sich mit dem Wasser zu einem gleichförmigen Brei zertheilt hat. Durch einen am Boden jedes Kessels angebrachten Hahn lässt man nun die beiden heifsen Flüssigkeiten in eine neben dem Ofen aufgestellte hölzerne Bütte zusammenfliefsen, wobei man den Grünspanbrei zweckmäfsig durch ein Haarsieb leitet, um Traubenkerne und andere Unreinigkeiten zurückzuhalten, und indem man von der Arseniklösung zunächst nur zwei Drittel, das übrige inzwischen heifs erhaltene Drittel aber erst nach Verlauf von zwei bis drei Stunden in die Bütte abfliefsen lässt. Beim Zusammenmischen, wobei der Inhalt der Bütte mit einer Krücke umgerührt wird, entsteht sogleich ein dicker und aufgequollener Niederschlag von schmutzig gelbgrüner Farbe; beim Stehen, und oft erst nach Hinzufügung der zweiten Portion der Arseniklösung, zieht er sich mehr und mehr zusammen und nimmt allmälig die schöne grüne Farbe an. Die überstehende bläuliche Flüssigkeit (die bei einer folgenden Bereitung zur Auflösung des Arseniks mit verwendet werden kann) wird dann abgezapft, der Niederschlag getrocknet und in verschlossenen Kästen zerrieben und gesiebt. Er fällt im Allgemeinen um so schöner aus, je reicher an Essigsäure der angewandte Grünspan war. Der grüne Grünspan, z. B. der von Grenoble, ist aus diesem Grunde und wegen der Reinheit von Traubenkernen, dem blauen vorzuziehen.

Bei diesem Darstellungsverfahren erfolgt die Bildung des Schweinfurter Grün wesentlich eben so, wie bei Anwendung von neutralem essigsauren Kupferoxyd. Die arsenige Säure zersetzt zunächst die im Grünspan enthaltenen oder aus demselben in Berührung mit Wasser entstandenen Salze, das neutrale, zwei-drittel- und drittel-essigsaure Kupferoxyd (vergl. den Art. Grünspan), macht die Essigsäure frei und bildet arsenigsaures Kupferoxyd, welches der im Anfange entstehende Niederschlag ist. Dieser tritt dann mit der Essigsäure, oder, wenn noch essigsaures Kupferoxyd gelöst ist, vielleicht auch mit diesem in Wechselwirkung und bildet das Schweinfurter Grün. Im Vergleich mit neutralem essigsauren Kupferoxyd findet hier jedoch der Unterschied Statt, dass der Grünspan sich nicht vollständig in Wasser auflöst, sondern drittel-essigsaures Salz ungelöst lässt, und dass dieses deshalb vielleicht nur unvollständig von der arsenigen Säure zersetzt wird, daher denn das so bereitete Grün auch wohl dieses Salz beigemengt enthalten mag. Ferner ist es vielleicht von wesentlichem Einfluss, dass hier verhältnissmäfsig viel weniger Essigsäure frei wird, obgleich immer noch viel mehr, als nöthig ist, um den ganzen Kupfergehalt des Grünspans in Schweinfurter Grün umzuwandeln. Dieser Umstand kann in so fern günstig wirken, als weniger Kupferoxyd und Essigsäure in der Flüssigkeit gelöst bleiben, andererseits aber auch den Nachtheil bringen, dass die verdünntere Essigsäure, namentlich wenn die Flüssigkeit nicht erwärmt wird, das arsenigsaure Kupferoxyd nicht vollständig in das Doppelsalz umwandelt, und deshalb ein Theil des-

selben dem Grün beigemengt bleibt und die Farbe verschlechtert. Ob und in wie weit das Eine oder Andere eintritt, ist bis jetzt nicht durch Versuche ermittelt. Wenn aber die Bildung des Doppelsalzes aus gemeinem Grünspan so erfolgt, wie angenommen wurde, und dabei nicht noch andere Umstände in Betracht kommen, so wird man von Grünspan und arseniger Säure solche Gewichtsverhältnisse zu nehmen haben, dass letztere $^3/_4$ des im ersteren enthaltenen Kupferoxyds in einfach-arsenigsaures Salz ($CuO \cdot AsO_3$) verwandeln kann; dieses wird dann mit $^1/_4$ des Kupferoxyds und der zugehörigen Menge Essigsäure das Schweinfurter Grün erzeugen. Die Menge des Niederschlages wird dann insofern möglichst grofs werden, als weder Kupferoxyd noch arsenige Säure im Ueberschuss vorhanden sind, und von beiden nur so viel, als die frei gebliebene Essigsäure auflöst, in Lösung bleibt. Die hiernach und in der Annahme, dass der blaue Grünspan 43, der grüne 49 Proc. Kupferoxyd enthält, — die grünste Sorte des letzteren enthält nach Berzelius 49,86 Proc. Kupferoxyd, manche Sorten enthalten jedoch auch nur wenig über 43 Proc. — ausgeführte Rechnung ergiebt, dass auf 70 Thle. des ersteren 56,43 Thle., auf 70 Thle. des letzteren 64,3 Thle. arsenige Säure zu nehmen seyn würden. Die oben angegebene Menge der arsenigen Säure (100 Thle.) würde hiernach viel zu grofs seyn, es würde ein beträchtlicher Theil derselben gelöst bleiben, und, wenn die Flüssigkeit auch immer wieder benutzt wird, sich doch allmälig nutzlos darin ansammeln; auch führt Karmarsch an, dass man bei Anwendung von 70 Pfd. arseniger Säure noch ein schönes glänzendes Grün erhalte, mit 60 Pfd. falle dasselbe dagegen schon viel geringer aus. Kastner[1]), Ehrmann[2]) und Kreuzburg[3]) empfehlen dagegen Verhältnisse, die mit dieser Rechnung mehr übereinstimmen, nämlich erstere auf 70 Thle. Grünspan 56 bis 63 Thle., letzterer 51 bis 56 Thle. arsenige Säure. Nach diesen Chemikern löst man die arsenige Säure in dem 11 bis 12,5fachen Gewicht Wasser, und lässt den durch ein Haarsieb geseihten heifsen Grünspanbrei in diese im Sieden erhaltene Lösung fliefsen, worauf bei fortgesetztem Kochen der Mischung der Niederschlag in kurzer Zeit krystallinisch wird und die gewünschte schöne Farbe annimmt. Wird der Brei zu kalt eingetragen oder das Kochen unterbrochen, so wird nach Ehrmann der Niederschlag schmutzig gelbgrün, nimmt aber dann durch Zusatz von etwas Essig und einige Minuten langes Sieden die richtige Farbe an. Nach diesem Verfahren erhält man nach Kastner aus 70 Pfd. Grünspan 105 Pfd. Schweinfurter Grün, während Karmarsch die Menge desselben zu 70 bis 80 Pfd. angiebt. — In manchen Fabriken wird das Schweinfurter Grün aus Kupfervitriol dargestellt, worüber indess nichts Näheres bekannt gemacht ist, wie denn überhaupt gewisse Umstände und Handgriffe, welche auf die Erzielung einer schönen, satt grünen Farbe von wesentlichem Einfluss sind, von den Fabriken, welche dieselben anwenden, sorgfältig geheim gehalten werden.

Im Handel kommt das arsenig-essigsaure Kupferoxyd in zwei Modificationen vor, nämlich als krystallinisches Pulver, welches vermöge seiner Beschaffenheit weniger gut deckt, aber dem Anstrich

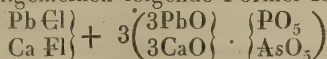
---

[1]) Buchner's Repertor. Bd. XIII. S. 469. [2]) Annal. der Pharm. Bd. XII. S. 92
[3]) Kastner's Archiv, Bd. XVII. S. 285.

ein höheres Feuer ertheilt, und, im zerriebenen Zustande als amorphes Pulver. Als Prototyp des ersteren kann das Schweinfurter Grün, als der des letzteren das Englische Grün angesehen werden. Im reinen Zustande wird es übrigens weniger verwandt als im Gemenge mit verschiedenen weifsen pulverigen Körpern, mit denen es in den Fabriken in sehr verschiedenen Gewichtsverhältnissen gemischt oder gleichsam verdünnt wird, wodurch die mancherlei in Farbennüance, Preis und Benennung verschiedenen Maler- und Anstreichfarben entstehen, in denen es als Farbesubstanz im Handel auftritt. Die als Nüancirungsmittel gewöhnlich benutzten Stoffe sind Gyps und Schwerspath, oft auch schwefelsaures Bleioxyd, und die verschiedenen Nüancen folgen, nach ihrem Werth geordnet, ungefähr so aufeinander: Schweinfurter-, Original-, Patent-, Kaiser-, Kasseler-, Pariser-, Wiener-, Leipziger-, Würzburger-, Schweizer-, Jasnügger-, Englisch-, Papagei-, Cahlaer-, Löbschützer-, Mitis-, Neu-, Pickel-, Münchner-, Schwedisch-, gewisse Sorten von Berg- und Braunschweiger-, Mai-, Moos-, Schön-, Neuwieder-, Grundir-Grün. Andere Namen dafür sind noch: Königs-, Kurrers-, Kirchberger-, Schober-, Zwickauer-, Brixner-, Eislebner-, Basler-Grün u. a. m. Ins Gelbe sich ziehende Farbetöne werden durch Vermischung mit Chromgelb dargestellt; dahin gehören z. B. das Papagei-, Baseler-, Kasseler- und zuweilen das Neuwieder-Grün. Das arsenig-essigsaure Kupferoxyd wirkt, directen Versuchen zufolge, wenn es in den Körper gelangt, sehr giftig, selbst wenn es keine freie, durch Wasser ausziehbare arsenige Säure beigemengt enthält, was indess bei dem Präparat, wie es in den Farben des Handels vorkommt, fast immer der Fall ist, weshalb diese bei ihrer Anwendung um so mehr die gröfste Vorsicht erfordern (Stöckhardt[1]). *Schn.*

Grün, Englisch-, Original-, Patent-, Kaiser-, Kassler-, Pariser-, Wiener-, Leipziger-, Würzburger-, Schweizer-, Jasnügger-, Papagei-, Cahlaer-, Löbschützer-, Mitis-, Neu-, Pickel-, Münchener-, Schwedisch-, Mai-, Moos-, Neuwieder-, Grundir-, Königs-, Kurrers-, Kirchberger-, Schober-, Zwickauer-, Brixner-, Basler-, Eislebner-, s. Grün, Schweinfurter.

Grünbleierz, Buntbleierz, Polychrom — *Plomb phosphaté et arsenié — Phosphate and Arseniate of Lead*). Obwohl dieser Name für die darunter verstandene, sich durch ihre verschiedenartige Färbung auszeichnende Bleierzgruppe wenig passend ist, so dürfte er sich doch nicht leicht durch einen anderen von seinem längst erworbenen wissenschaftlichen Bürgerrechte verdrängen lassen. Wir verstehen also darunter — ohne Rücksicht auf Farbe — eine Gruppe von Bleierzen, welcher im Allgemeinen folgende Formel zukommt:

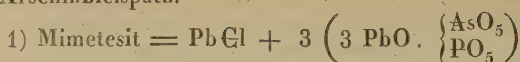


$$\left.\begin{matrix}Pb\,Cl\\Ca\,Fl\end{matrix}\right\} + 3\left(\left.\begin{matrix}3PbO\\3CaO\end{matrix}\right\} \cdot \left\{\begin{matrix}PO_5\\AsO_5\end{matrix}\right.\right)$$

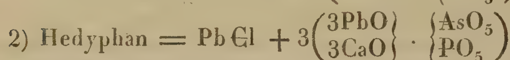
Je nach dem Vorherrschen oder Alleinauftreten gewisser dieser Bestandtheile lassen sich diese Bleierze in folgende Unterabtheilungen bringen:

[1]) Dessen Schrift über die Zusammensetzung, Erkennung und Benutzung der Farben, S. 23 und 94.

A. Arsenikbleispath.



$$1)\ \text{Mimetesit} = \text{PbCl} + 3\left(3\ \text{PbO}\ .\ \begin{Bmatrix}\text{AsO}_5\\ \text{PO}_5\end{Bmatrix}\right)$$

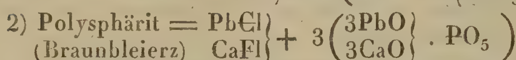


$$2)\ \text{Hedyphan} = \text{PbCl} + 3\left(\begin{Bmatrix}3\text{PbO}\\ 3\text{CaO}\end{Bmatrix}\ .\ \begin{Bmatrix}\text{AsO}_5\\ \text{PO}_5\end{Bmatrix}\right)$$

B. Phosphorbleispath.



$$1)\ \text{Pyromorphit} = \begin{Bmatrix}\text{PbCl}\\ \text{CaFl}\end{Bmatrix} + 3\left(3\ \text{PbO}\ .\ \begin{Bmatrix}\text{PO}_5\\ \text{AsO}_5\end{Bmatrix}\right)$$



$$2)\ \text{Polysphärit (Braunbleierz)} = \begin{Bmatrix}\text{PbCl}\\ \text{CaFl}\end{Bmatrix} + 3\left(\begin{Bmatrix}3\text{PbO}\\ 3\text{CaO}\end{Bmatrix}\ .\ \text{PO}_5\right)$$

Nach den älteren, von Klaproth und Val. Rose angestellten Analysen des Grünbleierzes hielt man dasselbe für ein phosphorsaures Bleioxyd mit einem unwesentlichen Gehalte an Salzsäure, bis Wöhler durch seine Untersuchungen die wahre chemische Constitution dieses Minerals kennen lehrte, und zugleich zeigte, dass darin die Phosphorsäure mitunter theilweise durch Arseniksäure vertreten wird. Ein gleiches Resultat erhielt später Kersten, wies aber aufserdem in einigen Grünbleierzen das Vorhandenseyn von Chlorcalcium und kleiner Mengen von Fluorcalcium nach. Alle Arten des Grünbleierzes sind sowohl in Salpetersäure, als in Kalilauge vollkommen löslich. Vor dem Löthrohre schmelzen sie leicht und zeigen dabei das eigenthümliche Verhalten, dass die geschmolzene Perle beim Erstarren krystallisirt (sich mit Krystall-Facetten bedeckt) und hierbei in ein schwaches Erglühen geräth. Nur bei der reducirenden Behandlung der stark arseniksäurehaltigen Varietäten findet dies nicht Statt; wenn ein solches Grünbleierz auf Kohle oder überhaupt reducirend behandelt wird, so erhält man ein Bleikorn und es entwickelt sich ein starker Arsenikgeruch. — Das Grünbleierz hat eine hexagonale Krystallform; es ist, wie auch durch seine chemische Formel dargethan wird, isomorph mit Apatit (s. d.). Undeutlich spaltbar, parallel den Flächen einer hexagonalen Säule. Seine Farbe variirt zwischen allen Nüancen von Grün, Braun, Orange, Gelb und Weifs. Nicht selten treten an einem Krystallindividuum mehrere dieser Farben auf. Durchsichtig bis undurchsichtig. Fettglanz, zuweilen diamantartig. Etwas weniger hart, als Flufsspath. Specif. Gew. = 6,9—7,2. — Findet sich auf Erzgängen, von anderen Bleierzen — besonders Bleiglanz — begleitet, im sächsischen Erzgebirge (Freiberg, Johann-Georgenstadt, Zschopau), in Baden (Bodenweiler u. a. O.), Bayern (Erlenbach), Nassau (Holzappel, Ems), im Harz (Clausthal, Zellerfeld), in Schlesien (Tarnowitz), Böhmen (Przibram, Miefs, Bleistadt), Ungarn (Schemnitz), Carnwall (St. Agnes, St. Day), Frankreich (Toullavuen, Huelgoët) u. s. w. Es scheint durch Einwirkung phosphorsäure- und arseniksäurehaltiger Wässer auf Bleierze, namentlich auf Bleiglanz, entstanden, oder doch jedenfalls eine neuere parasitische Bildung zu seyn. Hierauf deutet auch die Thatsache hin, dass es gewöhnlich nur in den oberen Teufen der Gänge angetroffen wird. *Th. S.*

Grüneisenerde (Hypochlorit). Ein in Begleitung von Quarz, Hornstein, gediegen Wismuth, Speiskobalt und Arsenikkies auf Gängen im Thonschiefer zu Schneeberg in Sachsen vorkommendes erdiges Mineral von zeisiggrüner Farbe, welches nach Schüler aus 50,24 Kieselerde, 14,65 Thonerde, 13,08 Wismuthoxyd, 10,54 Eisen-

oxydul, 9,62 Phosphorsäure und einer Spur Mangan besteht. Es ist wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct. *Th. S.*

Grüneisenstein (Düfrenit, nach Dufrenoy benannt). Wasserhaltiges phosphorsaures Eisenoxyd, zuweilen mit phosphorsaurem Manganoxyd, welchem nach Karsten's Analyse die Formel $2(2\,Fe_2O_3 . PO_5) + 5$ aq. zukommt. Es wird von Chlorwasserstoffsäure gelöst, giebt im Kolben Wasser und schmilzt vor dem Löthrohre leicht zu einer porösen, schwarzen, nicht magnetischen Kugel. — Kommt zuweilen in Krystallen vor, die dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen. Gewöhnlich sind die Krystalle zu Kugeln zusammengehäuft und dadurch undeutlich. Am häufigsten bildet der Grüneisenstein traubige oder nierenförmige Massen mit strahligfaseriger Zusammensetzung; zuweilen kommt er auch erdig und als Ueberzug vor. Alles deutet auf seine parasitische Entstehung hin. Grün, mit verschiedenen Nüancen ins Braune und Gelbe; seideglänzend; undurchsichtig oder höchstens schwach an den Kanten durchscheinend. Härte des Kalkspathes. Specifisches Gew. = 3,4—3,5. — Das Vorkommen dieses Minerals scheint an das des Brauneisensteins gebunden zu seyn. Es findet sich bei Schneeberg und Johann-Georgenstadt in Sachsen, im Siegenschen (Grube Kalteborn), am Harz (Elbingerode), bei Biber in Hessen, Limoges in Frankreich u. s. w. *Th. S.*

Grünerde. Hierunter versteht man verschiedene erdige, durch einen Gehalt von kieselsaurem Eisenoxydul grün gefärbte Substanzen, wie z. B. unreinen erdigen Chlorit; die grüne erdige Substanz, welche Afterkrystalle nach Augit (vom Fassathal) bildet, den chloritartigen Gemengtheil des Grünsandes; die grünen Körner aus chloritischer Kreide; grüne erdige Massen, welche in den Blasenräumen vieler Mandelsteine und Augitporphyre vorkommen u. s. w. Eine von Verona unter dem Namen Veroneser Erde in den Handel kommende hierher gehörige Substanz wird als Malerfarbe benutzt. Die meisten dieser Mineralmassen dürften Zersetzungsproducte und von gemengter Beschaffenheit seyn. Bei einigen ist dies vielleicht nicht der Fall; es fehlt aber bis jetzt noch an den erforderlichen Analysen, um hierüber mit Gewissheit zu entscheiden. *Th. S.*

Grünige Säure s. Grünsäure.

Grünmanganerz und Braunmanganerz, beide auch unter dem gemeinschaftlichen Namen Allagit begriffen, sind aller Wahrscheinlichkeit nach nichts als Gemenge von kieselsaurem Manganoxydul, $3MnO . 2SiO_3$, mit Manganspath, $MnO . CO_2$. Sie finden sich besonders bei Rübeland und Elbingerode am Harze. *Th. S.*

Grünsäure, Grünige Säure. Letztere findet sich nach Runge in mehreren Pflanzenfamilien, namentlich in gewissen Compositen, Valerianeen, Caprifoliaceen, Umbelliferen und Plantagineen. Zu ihrer Darstellung wird das Wurzelpulver von *Scabiosa succisa* mit Alkohol ausgezogen und in den concentrirten Auszug Aether gegossen. Es schlägt sich eine flockige, bald anhaftende Substanz nieder, die in Wasser aufgelöst und mit Bleizucker gefällt wird, worauf man den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Durch Abdampfen der vom Schwefelblei

abfiltrirten Flüssigkeit erhält man die Säure als eine gelbe, spröde, luftbeständige, sauer reagirende Masse. Uebersättigt man dieselbe mit einem Alkali, so wird sie durch Oxydation an der Luft allmälig grün und Säuren fällen alsdann ein rothbraunes Pulver, die Grünsäure, welche sich mit grüner Farbe in Alkalien auflöst. Diese giebt auch mit andern Basen grüne Salze und soll auf dieselbe Menge Radikal ein Atom Sauerstoff mehr enthalten, als die grünige Säure. *Wp.*

Grünspan, *Aerugo*, *Verdet*, *Verdigris*. Diesen Namen führen im Handel drei verschiedene Körper, welche sämmtlich als Hauptbestandtheile Kupferoxyd und Essigsäure enthalten, aber in der quantitativen Zusammensetzung von einander abweichen. Der eine dieser Körper ist das wasserhaltige und krystallisirte neutrale essigsaure Kupferoxyd ($\bar{A}c . CuO + aq.$, s. Bd. II. p. 1037), im Handel neutraler oder destillirter [1]) Grünspan, *vert distillé*, *vert en grappes*, genannt. Die beiden anderen, basischer Grünspan, im engeren Sinn schlechthin Grünspan, *vert-de-gris*, genannt, bestehen aus wasserhaltigem basisch essigsaurem Kupferoxyd, sind aber in Eigenschaften und Zusammensetzung wieder von einander verschieden. Der eine derselben hat nämlich eine hellblaue Farbe, und enthält als Hauptbestandtheil halb-essigsaures Kupferoxyd ($\bar{A}c . 2 CuO + 6 aq.$); der andere ist bläulich grün, und besteht hauptsächlich aus zwei drittel-essigsaurem Kupferoxyd ($2 \bar{A}c . 3 CuO + 6 aq.$, vergl. Bd. II. p. 1038). Im gemeinen Leben wird aufserdem der Kupferrost oder das wasserhaltige halb-kohlensaure Kupferoxyd ($CO_2 . 2 CuO + aq.$), welches sich aus Kupfer bei Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit bildet, häufig mit dem Namen Grünspan bezeichnet.

Der neutrale Grünspan wird fabrikmäfsig dargestellt, hauptsächlich in Frankreich in der Umgegend von Montpellier. Man bereitet ihn entweder durch Auflösung des basischen Salzes in Essigsäure oder durch Zersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Bleizucker. Nach ersterem Verfahren, welches in Frankreich am häufigsten in Anwendung ist, wird 1 Thl. trockener oder 2 Thle. frisch bereiteter noch feuchter basischer Grünspan mit 4 Thln. guten destillirten Essigs oder einer entsprechenden Quantität aus Holzessig dargestellter Essigsäure in einem kupfernen Kessel unter häufigem Umrühren erwärmt, ohne jedoch die Temperatur bis zur Siedhitze zu steigern. Sobald sich nichts mehr auflöst, lässt man die Flüssigkeit sich klären, zieht sie dann in einen anderen Kessel ab, und verdampft sie bis zum Erscheinen einer Salzhaut, worauf sie in irdene Krystallisirgefäfse geschöpft wird, die man in einem erwärmten Local stehen lässt, und in denen das Salz sich in grofsen grünen rindenförmig vereinigten Krystallen an die hineingestellten Holzstäbe ansetzt. Ein geringer Ueberschuss von Säure soll die Krystallisation begünstigen. Die Mutterlauge wird einem folgenden Sud hinzugefügt. Der im Kessel gebliebene Rückstand besteht, wenn ihm durch Essigsäure alle löslichen Theile entzogen sind, theils aus Trebern und anderen Ueberresten der Trauben, theils aus Kupfer oder Kupferoxydul, von einem Gehalte des Grünspans an essigsaurem Kupfer-

[1]) Diese sonderbare Benennung stammt nach Dumas von den Holländern her, welche das Verfahren, dieses Salz zu fabriciren, früher allein kannten, und dasselbe durch Einführung dieses irre leitenden Namens geheim zu halten suchten.

oxydul herrührend, welches Salz bei Behandlung mit Wasser oder verdünnter Essigsäure in Kupfer und essigsaures Kupferoxyd oder nach Berzelius in Kupferoxydul und Essigsäure sich zersetzt. Er wird in dünnen Schichten und unter häufigem Umrühren und Befeuchten einige Zeit der Luft ausgesetzt, wodurch er sich wieder in eine grünspanartige Masse verwandelt, welche dann zum Auflösen in Essigsäure mit verwandt wird. — Nach der zweiten Darstellungs-Methode werden Kupfervitriol und Bleizucker, jeder für sich und im Verhältniss ihrer Mischungsgewichte, in Wasser gelöst, und die Flüssigkeiten zusammen gemischt. Nach dem Absetzen des entstandenen schwefelsauren Bleioxyds wird die Lösung des essigsauren Kupferoxyds decantirt und dann zur Krystallisation befördert, indem man gegen das Ende der Abdampfung etwas destillirten Essig zusetzt. Statt Bleizucker kann auch essigsaurer Kalk zur Zersetzung des Kupfervitriols angewandt werden, dann bleibt aber mit dem essigsauren Kupferoxyd zugleich etwas Gyps gelöst, welcher beim Abdampfen sich zum Theil ausscheidet, und den man dann erst sich absetzen lässt, bevor man die Flüssigkeit in die Krystallisirgefäſse schöpft. Ein Ueberschuss von essigsaurem Kalk ist bei der Fällung zu vermeiden, weil dieses Salz mit dem essigsauren Kupferoxyd das Bd. II. p. 1038 angeführte Doppelsalz bilden würde, welches in England statt Grünspan im Handel vorgekommen seyn soll, jedoch schon durch seine blaue Farbe von demselben sich unterscheidet.

Der gemeine oder basische Grünspan wird ebenfalls vorzüglich in Frankreich, jedoch auch in England, Deutschland und anderen Ländern fabricirt. Das dabei befolgte Verfahren besteht immer wesentlich darin, dass man metallisches Kupfer gleichzeitig mit Essigsäure und Luft in Berührung bringt, wobei es sich mit dem Sauerstoff der letzteren verbindet, und erst in neutrales, dann in basisch essigsaures Kupferoxyd übergeht. Im Einzelnen ist die Ausführung verschieden, je nachdem Essig oder sauer gewordene Weintreber dabei benutzt werden. Die Anwendung der letzteren bildet das ältere Verfahren, welches auch jetzt noch in der Umgegend von Montpellier, wo die Weinbauern die Grünspanbereitung treiben, allgemein üblich ist, und man gewinnt dadurch den blauen Grünspan (welcher daher auch französischer Grünspan heiſst), während der grüne (englischer oder deutscher Grünspan) mit Essig erzeugt wird. Die Trauben, deren Treber dazu benutzt werden sollen, werden weniger stark gepresst, so dass sie mehr Most zurückhalten, und die Treber an einem kühlen Ort und in verschlossene Fässer eingestampft, bis nach der Weinlese aufbewahrt. Dann bringt man sie in stehende Fässer oder irdene Töpfe, und breitet sie darin locker aus, so dass die Luft ins Innere der Masse Zutritt hat; die Gefäſse werden mit Strohmatten bedeckt und stehen gelassen. Dabei geräth der in den Trebern zurückgebliebene Zucker in Gährung und zersetzt sich in Kohlensäure und Alkohol, welcher letztere in dem Maaſse, wie er sich bildet, durch den Sauerstoff der Luft in Essigsäure übergeführt wird, eine Umwandlung, die man durch öfteres Umwenden der Masse zu befördern sucht. Bei normalem Gange der Operation ist in 3 bis 4 Tagen eine genügende Säurebildung eingetreten, wobei die Temperatur der Masse auf 35 bis 40° steigt. Nimmt die Gährung und Säurebildung einen langsameren Verlauf, so sucht man sie durch Heizung des Locals zu befördern; ein rascheres Fortschreiten derselben sucht man andererseits zu verhindern, weil dabei

viel Alkohol und Säure durch Verdunstung verloren gehen würde. Den zum Einsetzen des Kupfers geeigneten Zeitpunkt erkennt man daran, dass ein in die gährende Masse gestecktes Kupferblech sich in 24 Stunden mit einem gleichförmigen grünen Ueberzug bedeckt, und nicht schwitzt oder sich mit grünen Tropfen überzieht, in welchem Fall die Temperatur der Mischung zu hoch ist. Die Kupferbleche, welche man anwendet, gewöhnlich Reste von Schiffsbeschlägen, haben 12 bis 18 Quadratzoll Fläche und etwa $\frac{1}{2}$ Linie Dicke, und werden durch Hämmern möglichst verdichtet. Benutzt man sie zum ersten Mal, so werden sie vor der Operation mit einer Auflösung von Grünspan bestrichen und wieder getrocknet, weil sie ohne diese Vorbereitung nachher zwischen den Trebern leicht schwarz werden; schon zur Grünspanbereitung gebrauchte Platten bedürfen dagegen dieser Vorbereitung nicht. Vor dem Einsetzen werden die Platten über Kohlenfeuer erhitzt, so dass man sie nicht mehr in der Hand halten kann, und in diesem erhitzten Zustande mit den sauren Trebern in irdenen Töpfen lagenweise aufgeschichtet, so dass die zwischen zwei Lagen Kupfer befindliche Treberschicht wenigstens einen Zoll dick ist, und in jeden Topf etwa 30 bis 40 Pfund Kupfer kommen. Die so beschickten Gefäfse werden, mit Strohmatten lose bedeckt, so dass die Luft zu der porösen Masse genügend Zutritt hat, in einem feuchten Local, gewöhnlich einem Keller, dessen Temperatur 10 bis 12^{0} beträgt, aufgestellt. Nach einiger Zeit, in der Regel nach 2 bis 3 Wochen, hat die Masse an der Oberfläche eine weifsliche Farbe angenommen, und eine herausgenommene Platte zeigt sich mit einer dünnen grünen, aus seidenglänzenden Kryställchen bestehenden Kruste bedeckt. Dann nimmt man die Platten heraus, stellt sie, gegen Latten angelehnt, im Keller aufrecht hin, so dass sie trocknen, taucht sie darauf in Wasser, schwachen Essig oder Wein und lässt sie wieder trocknen, und wiederholt dies 6 bis 8 Mal, indem man sie jedes Mal etwa eine Woche lang trocknen lässt. Durch diese Benandlung wird die Grünspankruste merklich stärker und erreicht zuletzt die Dicke von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Linien; zugleich ändert sich ihre Farbe in hellblau um. Wahrscheinlich beruht dieser Erfolg darauf, dass der in den Töpfen entstandene grüne Ueberzug neutrales essigsaures Kupferoxyd ist, und dass dieses bei Gegenwart von Wasser und Luft das unterliegende metallische Kupfer zur Oxydation disponirt, um mit dem gebildeten Kupferoxyd das blaue basische Salz zu bilden. Die Grünspandecke, deren Gewicht von 100 Pfd. Kupfer im feuchten Zustande etwa 12 bis 15 Pfd. beträgt, wird endlich abgekratzt, in einer hölzernen Wanne mit Wasser angeknetet, und in Beutel von weifsgaarem Leder gebracht, denen man dann durch Pressen in viereckigen Formen eine würfelähnliche Gestalt ertheilt, in welcher sie im Handel vorkommen. In den Beuteln trocknet der Grünspan allmälig aus. Die vom Grünspan befreiten Platten werden wieder benutzt, bis sie ganz zerfressen sind.

Nach dem zweiten Verfahren der Grünspanbereitung, wodurch der grüne Grünspan entsteht, werden die Kupferplatten entweder, wie es z. B. in der Umgegend von Grenoble geschieht, mit Essig befeuchtet, und auf geeignete Weise, dem freien Luftzutritt ausgesetzt, aufgestellt, und das Befeuchten und Hinstellen wiederholt, bis die Grünspandecke hinreichend dick geworden ist; oder sie werden, z. B. in Schweden, mit in Essig getränkten Flanelllappen zusammen geschichtet,

die man von 3 zu 3 Tagen auf's Neue mit Essig tränkt, bis nach 14 Tagen die Platten sich mit einer grünen Kruste bedeckt haben, worauf man sie, durch Zwischenlegung kleiner Kupferstücke, so mit den Lappen schichtet, dass die Luft frei zwischen ihnen circuliren kann, und sie alle 6 Tage mit Wasser befeuchtet, bis nach Verlauf von 6 Wochen die Grünspandecke die genügende Dicke erreicht hat. Ob und warum bei Anwendung von Essig nur grüner Grünspan entsteht, oder ob derselbe bei fortgesetzter Einwirkung der Luft auch in blauen übergeht, ist bis jetzt nicht ermittelt.

Der blaue Grünspan bildet eine hell grünlich blaue, aus feinen ziemlich fest zusammenhängenden Krystallschuppen bestehende Masse, und giebt zerrieben ein hellblaues Pulver. Er besteht, wie angeführt, wesentlich aus wasserhaltigem halb-essigsauren Kupferoxyd, und ist seinem Verhalten nach bereits Bd. II. p. 1038 beschrieben. Gewöhnlich enthält er Reste der Trauben und Kämme, oft auch metallisches Kupfer oder essigsaures Kupferoxydul, so wie kleine Mengen von wasserhaltigem halb-kohlensauren Kupferoxyd beigemengt, jedoch meist nur in geringer Menge. Nach Philipps besteht z. B. der französische Grünspan aus 43,5 Kupferoxyd, 29,3 Essigsäure, 25,2 Wasser und 2,0 fremdartigen Beimengungen. Zuweilen soll er mit Gyps vermengt vorkommen. Der grüne Grünspan hat gewöhnlich ein weniger krystallinisches Ansehen wie der blaue. Er besteht nach Berzelius aus wasserhaltigem zwei-drittel-essigsaurem Kupferoxyd, gemengt mit einer geringeren und veränderlichen Menge von neutralem und drittel-saurem Salz ($\bar{A}c.3CuO + 3aq.$, s. Bd. II. p. 1039) und verhält sich daher bei Behandlung mit Wasser ähnlich wie der blaue, lässt dabei jedoch weniger drittel-saures Salz ungelöst zurück. Eine Sorte von sehr grüner Farbe fand Berzelius zusammengesetzt aus 49,86 Kupferoxyd, 36,66 Essigsäure und 13,48 Wasser und fremden Beimengungen. Er enthält hiernach im Allgemeinen mehr Kupferoxyd und Essigsäure wie der blaue, besitzt jedoch keine constante Zusammensetzung, und enthält oft, wenn der Gehalt an drittel-saurem Salz geringer ist, nicht mehr Kupferoxyd wie der blaue, während sein Gehalt an Essigsäure immer gröfser ist. Er ist in Folge seiner Bereitung frei von Traubenresten, und überhaupt reiner wie der blaue, enthält jedoch gewöhnlich auch etwas essigsaures Kupferoxydul.

Der Grünspan findet mannigfache Anwendungen. Man benutzt ihn als Oel- und Wasserfarbe, zur Darstellung des Schweinfurter Grün und anderer Kupferfarben, in der Färberei, beim Zeugdruck, in der Pharmacie, früher zur Darstellung der Essigsäure u. s. w. Der neutrale Grünspan wird vorzüglich in der Färberei und beim Zeugdruck, so wie zur Bereitung des Schweinfurter Grün angewendet. *Schn.*

Grünspanspiritus, veralteter Name für Essigsäure.

Grünspath. Eine ältere Benennung für Malakolith und Salit (s. Augit). *Th. S.*

Grünstein s. Diorit. Bd. II. S. 613.

Grundeis. Man findet in den Flüssen, zumal bei rascher Strömung bei beginnendem Froste sehr häufig den Grund mit einem, gewöhnlich lockeren, schaumigen Eise bedeckt, welches Grundeis ge-

nannt wird. Die Bildung desselben wird durch folgende Umstände begreiflich: Die Eis-Erzeugung wird, wie die einer jeden anderen Krystallbildung durch die Gegenwart eines festen Ansatzpunktes, eines bereits vorhandenen Krystalls oder auch anderer fester Punkte ungemein begünstigt. Selten bemerkt man daher, dass Eis zuerst in der Mitte eines Wasserbeckens entsteht. Wird aber ein Stück Eis mitten in die erkaltende Flüssigkeit gehängt, so setzt sich die Eisbildung, von demselben ausgehend, nach allen Richtungen fort. Wo solche feste Ansatzpunkte fehlen, kann das Wasser, bevor es erstarrt, seine Temperatur sehr merklich unter 0° erniedrigen. Da nun das bei eintretendem Froste unter 0° abgekühlte Wasser eines Flusses durch den Strom nach unten gerissen wird, aber erst am Grunde feste Punkte findet, so muss auch hier die Eisbildung anfangen. Das Grundeis, durch fortdauernden Ansatz allmälig vergröfsert, da es für sich leichter ist, als das Wasser, steigt endlich in die Höhe, Erde, Steine, Pflanzen, an denen es sich ansetzte, mit sich reifsend. In stehenden Gewässern findet man niemals Grundeis.

B.

Grundstoffe s. Elemente. Bd. II. S. 875.

Guacin s. Guaco.

Guaco. Unter diesem Namen sind die Blätter und Stengel einer in Mexico und Südamerika wachsenden, der Gattung *Eupatorium* nahe verwandten Pflanze, Mikania Guaco nach Europa gebracht und hier gegen die Cholera angewandt. Sie enthalten einen bittern Stoff, das Guacin, welcher brechenerregend wirkt und nach Petterkofer — im noch nicht ganz reinen Zustande — erhalten wird, wenn man die Blätter mit Alkohol extrahirt, den Auszug mit Thierkohle entfärbt, dann den Alkohol abdestillirt, den Rückstand in Aether löst und diesen verdunsten lässt. Man erhält ihn so als eine hellbraune, harzähnliche, in Alkohol ganz, in Wasser zum Theil lösliche, sehr bitter schmeckende, beim Reiben mit Schwefelsäure betäubend riechende Masse.

Wp.

Guajacen. Von Pelletier und Deville [1]) unter den Producten der trockenen Destillation des Guajakharzes entdeckt und analysirt. Formel: $C_{10}H_8O_2$.

Zusammensetzung:

				in 100 Thln.
10	Aeq.	Kohlenstoff	750,0	71,5
8	»	Wasserstoff	100,0	9,5
2	»	Sauerstoff	200,0	19,0
1	At.	Guajacen =	1050,0	100,0.

Es ist ein farbloses, indifferentes Oel von angenehm bittermandelartigen Geruch und 0,874 specif. Gew. Es siedet bei 118° C.; das gefundene specif. Gew. des Gases ist = 2,92. Es hat die Zusammensetzung der Guajaksäure minus 2 At. Kohlensäure und kann auch aus dieser durch Destillation mit kaustischem Kalk oder Baryt erhalten werden ($C_{12}H_8O_6 + 2\,CaO = C_{10}H_8O_2 + 2\,CaO\,.\,CO_2$). Ueber seine Abscheidung und Reindarstellung aus den Destillationsproducten des Guajaks geben P. und D. keine nähere Mittheilungen, doch unterliegt es keinem Zwei-

[1]) Compt. rend. XVII. 1143 und Journ. de Pharm. Sér. 3. T. 6. p. 118.

fel, dass sie durch fractionirte Destillationen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas oder Kohlensäure, wobei man nur die Portionen des Oels, welche zuerst übergehen, auffängt, geschehen kann. An der Luft oxydirt es sich schnell, und verwandelt sich in einen, in zarten Blättchen krystallisirenden Körper, welcher aber nicht näher untersucht wurde. *Str.*

Guajacin, ein im Guajakholz und in der Guajakrinde von Trommsdorf [1]) entdeckter Körper, welcher ihn unter dem Namen bitterer kratzender Extractivstoff beschrieb. In der Rinde ist er in gröfserer Menge enthalten, wie im Holze und ist die Ursache des unangenehm kratzenden Geschmacks derselben. Um es darzustellen, werden diese mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol gröfstentheils abdestillirt und die letzteren Antheile desselben bei Zusatz von Wasser in einem offenen Gefäfse verdunstet. Nachdem die wässerige Lösung durch Filtration vom ausgeschiedenen Harze getrennt ist, wird sie im Wasserbade zur Trockene verdampft, und der Rückstand mit kaltem Alkohol von 95 Procent ausgezogen. Es bleibt eine gummiartige Substanz zurück, und die Lösung enthält das unreine Guajacin, welches, nachdem der Alkohol abgedunstet und der Rückstand in Wasser gelöst ist, durch Schwefelsäure ausgefällt werden kann. Der Niederschlag ist eine Verbindung des Guajacins mit Schwefelsäure, und bildet eine weiche harzartige Masse, welche fast unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol ist. Die Lösung wird mit kohlensaurem Baryt, welcher vorher mit Wasser zu einer Milch angerieben ist, vermischt und bis zur Verdunstung des Alkohols gelinde erwärmt, wodurch man das Guajacin von der Schwefelsäure befreit und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als dunkelgelbe amorphe Masse erhält, welche an der Luft keine Feuchtigkeit anzieht, sich leicht in Alkohol und heifsem Wasser, weniger in kaltem und nicht in Aether löst. Es hat einen unangenehm bitteren und kratzenden Geschmack, ähnlich der Senagawurzel. Die wässerige Lösung reagirt weder sauer noch alkalisch, ist indifferent gegen die Lösungen der Metallsalze, von denen nur die des basisch essigsauren Bleioxyds schwach getrübt wird. Mit Alkalien verbindet es sich nicht. Durch Säuren entstehen Niederschläge, welche bei Anwendung organischer Säuren von vielem kochendem Wasser gelöst werden, wogegen die Verbindungen mit unorganischen darin fast ganz unlöslich sind. Bei der trockenen Destillation giebt das Guajacin keine ammoniakalische Producte, enthält mithin keinen Stickstoff. Durch Einwirkung von starker Salpetersäure entsteht anfangs ein orangefarbenes Harz, bei längerer Einwirkung wird Oxalsäure gebildet.

Das Guajacin gehört nicht in die Reihe der Alkaloide; es schliefst sich aber durch die Eigenschaft, von Säuren gefällt zu werden, dem Glycyrrhizin an, obgleich es nicht wie dieses Verbindungen mit Alkalien eingeht.

Mit dem Namen Guajacin bezeichneten Landerer und Pelletier auch das Harz im Guajak, welches durch Oxydation die Farbenveränderung erleidet (s. Guajak). *Str.*

---

[1]) Trommsdorff n. Journ. Bd. XXI. St. 1. S. 10.

Guajacylwasserstoff (Guajakbrandsäure, Pyroguajaksäure, *Hydrure de gaïacile*), wurde von Unverdorben bei der trockenen Destillation des Guajakharzes entdeckt, und von Sobrero, Pelletier und Deville näher untersucht und analysirt. Formel: $C_{14} H_8 O_4$ (P. und D.)

Zusammensetzung:

				in 100 Thln.
14 Aeq.	Kohlenstoff	. . .	1050,0 . . .	67,7
8 »	Wasserstoff	. .	100,0 . .	6,5
4 »	Sauerstoff	. . .	400,0 . .	25,8
1 At.	Guajacylwasserstoff	=	1550,0 .	100,0.

Nach Unverdorben [1]) wird der Guajacylwasserstoff, welchen er Guajakbrandsäure nannte, erhalten, wenn man das bei der trockenen Destillation des Guajakharzes übergehende ölförmige Product, mit etwa $1/8$ seines Gewichtes Aetzkali und vielem Wasser vermischt, der Destillation unterwirft, wodurch die indifferenten Oele abgeschieden werden; die rückständige Kaliverbindung wird darauf mit Schwefelsäure zersetzt und alsdann der Guajacylwasserstoff abdestillirt. Nach Sobrero [2]) wird das ölige Destillat des Guajaks mit destillirtem Wasser gewaschen und von Neuem einer Destillation unterworfen, wobei zuerst die indifferenten Oele, und wenn der Siedepunkt auf 210° C. gestiegen ist, der Guajacylwasserstoff übergehen. Man wechselt dann die Vorlage und setzt die Destillation fort, bis sich etwa noch $1/3$ von dem angewandten Oele in der Retorte befindet. Das schwach gelblich gefärbte Destillat wird in einem Strome von Kohlensäure rectificirt, wodurch der Guajacylwasserstoff vollkommen farblos erhalten wird. Sobrero nannte ihn Pyroguajaksäure, und fand ihn nach der Formel: $C_{15} H_9 O_4$ zusammengesetzt. Pelletier und Deville [3]) erhielten bei gleicher Darstellungsweise dasselbe analytische Resultat, sie fanden jedoch, dass Sobrero's Pyroguajaksäure noch durch einen fremden Körper verunreinigt ist, welcher nur äußerst schwierig und zwar auf dieselbe Weise, wie bei der Reinigung des Kreosots verfahren wird, davon getrennt werden kann. Sobrero's Pyroguajaksäure muss demnach in einer kaustischen Kalilauge von 1,12 specif. Gew.. gelöst und die Lösung einige Zeit der Luft ausgesetzt werden, wodurch der fremde Körper zerstört wird. Die Kaliverbindung wird mit Schwefelsäure zersetzt, der Guajacylwasserstoff abdestillirt und noch einige Male auf dieselbe Weise behandelt, bis endlich das erhaltene farblose Liquidum bei Berührung mit Luft sich nicht mehr braun färbt. Auf diese Weise gereinigt, entsprach seine Zusammensetzung der Formel: $C_{14} H_8 O_4$.

Nach Sobrero besitzt er folgende Eigenschaften: Er hat einen piquant pfefferartigen, an Gewürznelken erinnernden Geschmack, und einen dem verbrennenden Guajakharz ähnlichen Geruch. Sein specif. Gewicht ist 1,119 bei + 22° C., das specif. Gewicht des Gases 4,90, und sein Siedepunkt + 210°. In einer Atmosphäre von Kohlensäure lässt er sich unverändert und ohne Rückstand verflüchtigen, bei Zutritt der Luft aber färbt er sich anfangs roth, trübt sich dann und wird

[1]) Annal. der Phys. u. Chem. VIII. 404.
[2]) Ann. der Chem. u. Pharm. XLVIII. S. 19.
[3]) Compt. rend. XVII. 1143 und Journ. de Pharm. Sér. 3. T. 6. p. 116.

endlich ganz schwarz. Von Aether und Alkohol wird er in jedem Verhältniss gelöst, dagegen nimmt Wasser nur eine geringe Menge davon auf. Nach Unverdorben wird das mit Alkohol befeuchtete Lackmuspapier nicht vom Guajacylwasserstoff geröthet. Pelletier und Deville fanden das specif. Gew. des Gases = 4,49. Nach ihnen bildet er ein vollkommen farbloses, ölähnliches Liquidum, welches sich nicht an der Luft verändert; ist er aber in Kali gelöst, so nimmt er Sauerstoff aus der Luft auf, färbt sich anfangs leicht roth, durchläuft dann alle die verschiedenen Färbungen, welche das Guajakharz unter dem Einflusse von Luft und Licht annimmt, und verwandelt sich endlich in einen schwarzen Körper, welcher der Melansäure Piria's analog zu seyn scheint. Dieser Umstand muss bei der Reinigung des Guajacylwasserstoffs berücksichtigt werden, indem bei zu lange dauernder Einwirkung von Luft eine gänzliche Zerstörung desselben eintreten kann.

Der Guajacylwasserstoff geht Verbindungen mit Alkalien, Erden und Metalloxyden ein, welche schon von Unverdorben beschrieben wurden. Die Verbindung mit Kali kann krystallisirt erhalten werden und gleicht, nach Deville, ganz der Kaliverbindung des Kreosots. Unverdorben stellte ferner Verbindungen mit Ammoniak, Kalk, Baryt, Eisenoxydul und Kupferoxyd dar. Die Ammoniakverbindung konnte von Sobrero nicht erhalten werden, die Bleiverbindung, welche er durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Guajacylwasserstoffs durch basisch essigsaures Bleioxyd darstellte, entsprach der Formel: $2PbO . C_{15}H_9O_4 = PbO . C_{15}H_8O_3 + PbO . HO$, welche jedoch nach P. und Deville in $PbO . C_{14}H_7O_3 + PbO . HO$ umgewandelt werden müsste; doch darf es nicht unerwähnt bleiben, dass Sobrero auch den aus dieser Bleiverbindung abgeschiedenen Körper nach der Formel: $C_{15}H_9O_4$ zusammengesetzt fand, was allerdings nicht dafür spricht, dass Sobrero's Pyroguajaksäure und Deville's Guajacylwasserstoff dieselben Körper sind, welche sich nur in einem verschiedenen Grade der Reinheit befinden. Nach Deville's höchst unvollkommenen Mittheilungen kann hierüber bis jetzt nicht mit einiger Sicherheit geurtheilt werden.

Wird die Lösung des Guajacylwasserstoff mit Gold- und Silbersalzen vermischt, so werden die Metalle regulinisch abgeschieden; Eisenoxyd- und Kupferoxydverbindungen sollen, nach Sobrero, auf die niedrigste Oxydationsstufe zurückgeführt werden.

Salpetersäure, selbst im verdünnten Zustande, greift den Guajacylwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur an und färbt ihn roth; beim Erwärmen entsteht eine lebhafte Reaction und der Rückstand besteht dann aus Oxalsäure.

Durch Chlor färbt sich der Guajacylwasserstoff anfangs bräunlich und darauf fast schwarz; nach und nach verschwindet diese Färbung unter Wärmeentwickelung gröfstentheils wieder, es entweicht Chlorwasserstoff, und zuletzt bildet sich eine feste krystallinische Masse, welche bei niederer Temperatur schmilzt und sich bei stärkerer Erhitzung in langen, durchsichtigen, biegsamen Kystallen sublimirt, in welchen nach P. und D. die Hälfte des im Guajacylwasserstoff enthaltenen Wasserstoffs durch Chlor vertreten ist. Auch mit Brom kann eine ähnliche Verbindung hervorgebracht werden.

Der Guajacylwasserstoff hat in mehrfacher Hinsicht Aehnlichkeit mit dem Kreosot, von welchem er sich in der Zusammensetzung nur

durch 2 Atome Sauerstoff, welche er mehr enthält, unterscheidet. Den Namen einer Säure verdient er nicht mit gröfserem Rechte, wie das Kreosot selbst, aber auch der Name Guajacylwasserstoff ist nicht zweckmäfsig gewählt. Er wurde von Deville dem Namen Salicylwasserstoff nachgebildet, indem er auf einige Aehnlichkeiten dieser beiden Körper hinwies; doch ist auch der Name Salicylwasserstoff bereits aufser Gebrauch gekommen, indem er sich auf eine falsche Ansicht über die Zusammensetzung der salicyligen Säure gründet. *Str.*

Guajak, (*Guajacum Resina guajaci nativa*), das Harz eines in Westindien, besonders auf Jamaika, St. Thomas und St. Domingo vorkommenden Baumes, *Guajacum officinale*, welcher zu der Familie der *Rutaceen* gehört. Es quillt theils freiwillig, oder durch Einschnitte aus dem Stamme hervor (*G. in granis*), theils wird es durch Ausschmelzen der harzreicheren Theile des Baumes gewonnen (*G. in massis*). Das erstere bildet rundliche oder längliche, haselnuss- bis wallnussgrofse Stücke, das letztere unregelmäfsig geformte Massen, welche sich nur durch eine gröfsere Menge zufälliger Verunreinigungen, bestehend in Holz- und Rindenstückchen von dem ersteren unterscheidet. Es hat eine gelblich- oder röthlichbraune Farbe, ist in kleinen Stückchen ziemlich durchsichtig, doch findet man es meist mit einem grünlich grauen Pulver bedeckt, wodurch es seine Durchsichtigkeit verliert. Es ist hart, sehr spröde, auf dem Bruche glasglänzend und hat 1,205 — 1,228 spec. Gewicht. Zerrieben bildet es ein ziemlich weifses Pulver, welches an der Luft bald grünlich wird. Es hat einen süfslich bitteren, später scharfen und kratzenden Geschmack, doch soll, nach Buchner, das durch Auflösen in Alkohol von fremden Einmengungen befreite Harz fast geschmacklos seyn. In der Kälte ist es fast geruchlos, beim Erwärmen riecht es eigenthümlich aromatisch, schmilzt leicht und entwickelt bei stärkerem Erhitzen einen die Lungen stark reizenden Dampf. Mit Wasser der Destillation unterworfen, giebt es kein flüchtiges Oel. Von Alkohol wird es fast vollständig gelöst, weniger von Aether und Terpentinöl. Reines Wasser nimmt fast nichts daraus auf, wird aber eine weingeistige Lösung des Harzes in eine hinreichende Menge kalten Wassers gegossen, so trennt sich das Harz in weifsen Flocken von einer klaren und farblosen Flüssigkeit, die in hohem Grade den angenehm aromatischen Geruch des Harzes besitzt, sich auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak sogleich tief gelb färbt und durch Säuren wieder entfärbt wird.

Das Guajakharz ist ausgezeichnet durch seine leichte Oxydirbarkeit und die Farbenveränderung, welche es dabei erleidet; sowohl das Pulver, wie die weingeistige Lösung färbt sich durch oxydirende Körper sogleich grün oder blau, und diese Färbung kann durch Reductionsmittel und ebenfalls durch einen Ueberschuss des Oxydationsmittels wieder aufgehoben werden. Auch durch den Einflufs von Luft und Licht tritt diese Färbung ein und Wollaston fand, dass sie hauptsächlich durch den violetten Strahl des Farbenspectrums hervorgebracht wird, während der rothe Strahl die frühere Farbe wieder herstellt. Selbst durch verschiedene organische Stoffe wird das Guajakharz gebläut. Taddey und Planche stellten hierüber Versuche an, deren Resultate später durch Schacht und Müller bestätigt wurden. Schacht [1])

[1]) Arch. der Pharm. XXXV. 3.

beobachtete, dass diese Reaction stets eintrat, wenn ein wässeriger, kalt bereiteter Auszug von Hafer, Gerste, Roggen, Herbstzeitlosensaamen, Zwiebelsaft, eine Lösung von arabischem Gummi, Kuhmilch etc. angewandt wurden; bei den vier ersteren fand diese noch Statt, wenn der Auszug vorher gekocht war, bei den übrigen aber war die Wirkung nach dem Aufkochen verschwunden und auch der wässerige Auszug aus Hafer, Roggen, Gerste und Herbstzeitlosen reagirte nicht mehr auf das Harz, wenn ihm vor dem Aufkochen Alkohol, Stärke oder Eiweifs zugesetzt wurden. Schacht glaubt, dass diese Wirkung bei den vegetabilischen Körpern dem Pflanzenleim zuzuschreiben sey, und dass derselbe also durch Kochen mit den zuletzt genannten Substanzen diese Eigenschaft verliere. Blieben die genannten Auszüge längere Zeit mit dem Harze in Berührung, so verschwand die Farbe wieder, während sich ein schmutzig weifses oder bräunliches Harz abschied.

Nach Buchner besteht das käufliche Guajakharz aus 80 Proc. Harz, 16,5 eingemengter Rinde, 1,5 in Wasser löslichen Gummi's und 2 Proc. eines scharfen in Wasser löslichen Extractivstoffs. Pelletier fand ein sehr reines Guajakharz, bestehend aus 71,0 Proc. Kohlenstoff, 7,03 Wasserstoff und 23,97 Sauerstoff. Johnston, welcher ein mit Alkohol aus dem Guajakholz ausgezogenes Harz analysirte, fand 70,35 — 70,56 Proc. Kohlenstoff, 6,80 — 6,87 Wasserstoff und 22,85 — 22,57 Sauerstoff, und berechnete danach die Formel $C_{40}H_{23}O_{10}$, welcher 70,37 Kohlenstoff, 6,60 Wasserstoff und 23,01 Sauerstoff entsprechen.

Das Guajakharz ist jedoch kein einfacher Körper, es besteht aus zwei oder drei verschiedenen Harzen und einer geringen Menge einer eigenthümlichen Säure (s. Guajaksäure). Unverdorben[1]) zerlegte es mittelst Ammoniaks in zwei Harze; das eine bildet mit Ammoniak eine in Wasser in allen Verhältnissen lösliche Verbindung, während sich das andere damit zu einer theerartigen Masse vereinigt, welche zur Lösung etwa 6000 Theile Wasser bedarf. Das erstere nennt Unverdorben βHarz. Es soll nur in geringer Menge im Guajak enthalten seyn und die alkoholische Lösung desselben das essigsaure Kupferoxyd in der Siedhitze fällen. Das zweite Harz verhält sich weniger elektronegativ als das erste und die theerartige Ammoniakverbindung verliert schon in der Siedhitze ihr Ammoniak. Es löst sich nicht in kohlensaurem Natron und zersetzt nicht eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kupferoxyd; wird es dagegen mit kohlensaurem Kali bei gelinder Wärme zusammengeschmolzen, so treibt es die Kohlensäure aus und vereinigt sich mit dem Kali. Auch essigsaures Kupferoxyd wird durch schmelzendes Guajakharz zersetzt, indem Essigsäure entweicht und das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt wird.

Pelletier[2]) fand den gröfsten Theil des Guajakharzes in Ammoniak löslich, etwa 10 Proc. blieben ungelöst; aufserdem enthielt es einen gelben Farbestoff. Zur Abscheidung des reinen Guajakharzes wurde die weingeistige Lösung des natürlichen Harzes mit einer ebenfalls weingeistigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd allmälig vermischt, die zuerst entstandenen Portionen des Niederschlages mit Wasser und Alkohol gewaschen und hierauf mit Wasser angerührt und durch Schwe-

[1]) Annal. der Phys. u. Chem. XVI. 369.
[2]) Journ. de Pharm. XXVII. 386.

felwasserstoff zersetzt, worauf das Harz durch Alkohol vom Schwefelblei getrennt wurde. Auch durch Kalkhydrat soll das reine Guajakharz, welches Pelletier Guajacin nannte, aus der weingeistigen Lösung gefällt werden können und in hohem Grade die Eigenschaft besitzen, sich an der Luft bei Lichteinfluss oder durch Oxydationsmittel blau zu färben.

Das von Pelletier untersuchte Guajak unterschied sich also wesentlich von dem, welches Unverdorben untersuchte, da letzterer nur eine geringe Menge des in Ammoniak löslichen Harzes erhielt, während Pelletier's Guajak gröfstentheils darin löslich war. Diese Verschiedenheit möchte jedoch darin seinen Grund haben, dass das Guajakharz auch bei Gegenwart von Ammoniak sich aufserordentlich schnell mit dem Sauerstoff der Luft verbindet. Ein fein zertheiltes, aus der weingeistigen Lösuug durch Wasser gefälltes Harz löst sich vollständig in Ammoniak, die Lösung färbt sich aber sogleich grün und später scheidet sich ein unlöslicher Körper daraus ab. Je weniger also die ammoniakalische Lösung vor dem Zutritte der Luft geschützt war, desto mehr musste von der unlöslichen Harzverbindung erhalten werden.

Auch Jahn [1]) untersuchte das Guajakharz und fand es aus drei verschiedenen Harzen zusammengesetzt, von denen das erste löslich in Aether und Ammoniak, das zweite ebenfalls löslich in Aether und schwerlöslich in Ammoniak und das dritte unlöslich in Aether, aber löslich in Ammoniak war. Die beiden ersteren sollen Weichharze, das letztere, welches nicht ganz 13 Proc. ausmacht, ein Hartharz seyn; doch ist es sehr wahrscheinlich, dass die erhaltenen Körper theilweise aus Zersetzungsproducten bestanden, denn es ist nicht anzunehmen, dass ein Gemenge, in welchem über 87 Proc. Weichharz enthalten sind, ein Harz bildet, welches nicht einmal durch die Wärme der Hand erweicht.

Landerer [2]) fand in einer Guajaktinctur, welche durch Digestion bei Sonnenwärme bereitet war, einen krystallinischen Körper ausgeschieden, welcher sich auf dem Boden der Flasche in sehr zarten Prismen abgesetzt hatte und nannte ihn ebenfalls Guajacin. Er war geruchlos, von bitterlich scharfem, fast brennendem Geschmack, löste sich weder in Wasser noch in kaltem Weingeist und Aether, wurde aber von kochendem Alkohol und Aether leicht gelöst, röthete in diesen Lösungen das Lackmuspapier und schied sich beim Erkalten als weifse, sternförmig zusammengehäufte Masse wieder ab. Weder kaustisches, noch kohlensaures Kali lösten ihn, aber von Ammoniak wurde er in der Siedhitze aufgenommen und durch Säuren in weifsen Flocken wieder abgeschieden. Er schmolz bei gelinder Wärme und verflüchtigte sich vollständig, wenn er bei Zutritt der Luft erhitzt wurde; wurde er aber im Kölbchen erhitzt, so verflüchtigte er sich nur theilweise, und der gröfste Theil wurde verkohlt. Die geringste Spur Salpetersäure oder salpetriger Säure färbte die Krystalle sogleich grün, und es ist demnach wahrscheinlich, dass eben dieser Körper die Farbenveränderung des Guajaks bewirkt. Er scheint seitdem nicht wieder als freiwilliger Absatz beobachtet worden zu seyn, und wurde deshalb noch nicht der Elementaranalyse unterworfen. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass das krystallinische Harz, welches in der Guajakrinde gefunden wird,

---

[1]) Archiv d. Pharm. XXXIII. S. 269—277.
[2]) Repert. f. d. Pharm. LII. 94.

damit identisch ist. Diese zeigt nämlich auf dem Längsbruche eine Menge kleiner weifser, glänzender Krystalle, welche von Guibourt für Benzoësäure gehalten wurden, die aber nach Richard und Trommsdorff ein krystallinisches Harz sind, welches zu etwa $2\frac{1}{2}$ Proc. in der Rinde enthalten ist. Trommsdorff führt zwar an, dass das Harz der Rinde durchaus von dem des Holzes verschieden sey, da er keine Farbenveränderung durch oxydirende Einflüsse daran bemerken konnte; doch möchte dieses durch Schacht's Versuche zu erklären seyn, indem das Harz durch einen in der Rinde enthaltenen Körper während der Digestion mit dem Lösungsmittel bereits eine Veränderung erfahren haben dürfte, wofür auch der Umstand spricht, dass Trommsdorff dieses Harz nicht in krystallinischer Form, sondern als bräunliche amorphe Masse erhielt.

Die Untersuchungen, welche bis jetzt über diesen Gegenstand vorliegen, sind nicht geeignet, um daraus die näheren Bestandtheile desselben mit einiger Sicherheit zu erkennen; eine neue Untersuchung, bei welcher man zur Trennung der verschiedenen Harze ein anderes Verfahren als die Behandlung mit Ammoniak anwendet, muss deshalb als wünschenswerth erscheinen. Wie bereits aus Pelletier's Versuchen bekannt ist, wird die weingeistige Lösung des Guajaks durch eine weingeistige Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, es bleibt aber ein zweites Harz zurück, welches durch basisch essigsaures Bleioxyd abgeschieden werden kann, und ebenfalls ist ein Theil des Guajakharzes in Aether unlöslich. Legt man also diese Thatsachen einer ferneren Untersuchung zu Grunde, so wird die Zerlegung des Harzes gewiss keine Schwierigkeiten darbieten.

Die Bläuung des Guajaks durch Oxydation wurde bereits im Allgemeinen erwähnt. Man kann dieses blaue Harz in gröfserer Menge erhalten, wenn man eine wässerige Lösung des Guajakharzkalis (durch Zusammenschmelzen von Guajak mit kohlensaurem Kali bereitet), mit Eisenchlorid oder Quecksilberchlorid vermischt und bis nahe zum Sieden erhitzt. Der entstandene Niederschlag besteht aus einem Gemenge von Quecksilberoxydul- oder Eisenoxydulharz und blauem Harz, welches letztere durch Alkohol ausgezogen werden kann. Es wird von Kali unter Verlust seiner Farbe gelöst, auch geht diese beim Uebergiefsen mit Schwefelsäure oder Salzsäure und beim Schmelzen verloren, im letzteren Falle aber verhält es sich dem ursprünglichen Guajakharze wieder ganz analog, indem durch oxydirende Körper die blaue Farbe von Neuem hervorgerufen werden kann. Als Unverdorben Guajak in einer eben hinreichenden Menge kaustischen Kalis löste und mit einer überschüssigen, sehr verdünnten Goldchloridlösung vermischte, entstand ebenfalls ein blauer Niederschlag, welcher beim Sieden pulverig wurde und nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure violett war. Von Kali wurde diese Verbindung mit purpurrother Farbe aufgenommen und durch Vermischen der concentrirten wässerigen Lösung mit Alkohol fiel ein rother pulveriger Körper nieder, welcher durch siedenden Alkohol zerlegt wurde, indem sich metallisches Gold abschied, und der Alkohol enthielt dann drei neugebildete elektronegative Harze gelöst. Wurde statt des Goldchlorids eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd angewandt, so entstand eine analoge, ebenfalls in Kali lösliche Verbindung.

Chlorgas, in die weingeistige Lösung des Guajaks geleitet, erzeugt einen blauen Niederschlag. Das mit Chlorwasser übergossene Pulver

wird sogleich grün, dann blau und zuletzt braun, worauf es sich in Ammoniak wieder mit grüner Farbe löst. Mit concentrirter Salpetersäure übergossen, färbt sich das Harz sogleich grün, wird darauf mit brauner Farbe unter starker Gasentwickelung gelöst, und nach vollendeter Einwirkung besteht der Rückstand aus Oxalsäure. Salpetrige Salpetersäure und sauer gewordener *Spiritus nitrico-aethereus* färben die weingeistige Lösung augenblicklich tief blau, doch verschwindet diese Farbe sehr schnell wieder. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe und durch Zusatz von Wasser entsteht ein violetter Niederschlag.

Wird das Guajakharz der trocknen Destillation unterworfen, so schmilzt es bei ziemlich niedriger Temperatur, wird bei etwa 300° C. vollkommen flüssig und fängt dann an sich zu zersetzen, indem in die Vorlage ein Gemenge von Wasser und ölartigen Producten übergeht. Die Destillation geht sehr gut von Statten, bis endlich der dick gewordene Rückstand sich aufbläht und nur noch bei gesteigerter Temperatur flüssige Zersetzungsproducte liefert. Das vom Wasser getrennte Destillat besteht, nach Unverdorben [1]) hauptsächlich aus drei ölförmigen Körpern, von denen der eine schwache elektronegative Eigenschaften besitzt (s. Guajacylwasserstoff), die beiden anderen sind farblose indifferente Oele, welche sich durch verschiedene Siedepunkte und durch verschiedenes spec. Gewicht von einander unterscheiden. Das flüchtigere ist leichter als Wasser, hat einen starken, etwas rettigartigen Geruch und bräunt sich schnell an der Luft. Das weniger flüchtige indifferente Oel ist schwerer als Wasser und hat einen weniger starken Geruch, als das erstere. Beide lösen sich leicht in concentrirter Schwefelsäure und nach dem Verdünnen mit Wasser wird durch Destillation unverändertes Oel und etwas Guajacylwasserstoff erhalten, während einige harzartige Körper zurückbleiben. Durch freiwillige Oxydation gehen beide in Guajacylwasserstoff über, indem sie braun und dick werden und ein gelbbraunes Pulver absetzen. Pelletier und Deville beobachteten bei der trockenen Destillation des Guajaks nur ein indifferentes Oel, (s. Guajacen), dagegen erhielten sie aufser dem Guajacylwasserstoff noch eine in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Substanz, welche schwach saure Eigenschaften besafs, bei 180°C schmolz, sich ohne Zersetzung verflüchtigte und aus 76,95 Proc. Kohlenstoff, 7,46 Wasserstoff und 15,59 Sauerstoff bestand, welche also ganz die Zusammensetzung des Kreosots (nach Ettling's Formel) hatte. Pelletier und Deville geben diesem Körper weder einen Namen, noch suchten sie aus den Resultaten ihrer Analyse eine Formel abzuleiten; ist er aber wirklich nach der Formel $C_{14} H_8 O_2$ zusammengesetzt, so steht er mit dem Guajacylwasserstoff, welcher nur 2 Atom Sauerstoff mehr enthält, in naher Beziehung.

Das Guajakharz findet als Arzneimittel Anwendung und wird in Pulverform, in weingeistiger Lösung oder in Verbindung mit Kali, als Guajakseife gegeben. Das im Handel vorkommende ist bisweilen mit Colophonium verfälscht, man entdeckt dies nach Schaub und Buchholz, wenn man die weingeistige Lösung mit Wasser vermischt und zu der milchigen Flüssigkeit Kalilauge bis zur Klärung giefst; wird dann mehr Kali zugesetzt, so entsteht bei Gegenwart von Colophon ein Nie-

[1]) Annal. der Phys. u. Chem. VIII. S. 401 u. 481.

derschlag, während die Lösung von reinem Guajak durch überschüssige Kalilauge nicht getrübt wird. *Str.*

Guajakholzöl (Franzosenholzöl), wird durch trockene Destillation des Guajakholzes gewonnen, und bildet ein dickflüssiges, braunrothes Liquidum von unangenehmem Geruch. Es sind darin dieselben Körper, welche bei der trockenen Destillation des Guajakharzes auftreten, enthalten. *Str.*

Guajaksäure wurde von Thierry [1]) aus dem Guajak abgeschieden und von Pelletier und Deville analysirt. Formel: $C_{12}H_8O_6$.

Zusammensetzung:

			in 100 Thln.
12 Aeq.	Kohlenstoff	900,0	56,2
8 »	Wasserstoff	100,0	6,3
6 »	Sauerstoff	600,0	37,5.
1 At.	Guajaksäure =	1600,0	100,0.

Unter der Voraussetzung, dass diese Säure 1 At. durch Basen vertretbares Wasser enthält, ist das Atomgewicht der wasserfreien Säure 1487,5, ihre Formel $C_{12}H_7O_5$ und die der krystallisirten Säure $HO.C_{12}H_7O_5$, deren Wassergehalt 7,02 Proc. betragen würde.

Zur Abscheidung der Säure aus dem Guajakharze wird letzteres in der nöthigen Menge Alkohol gelöst und von der Lösung $^3/_4$ des angewandten Alkohols abdestillirt. Die rückständige Flüssigkeit wird nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Harze getrennt, mit Barytwasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction vermischt, zur Hälfte abgedampft, filtrirt, und nachdem die Baryterde durch vorsichtiges Vermischen mit Schwefelsäure entfernt ist, zur Syrupconsistenz verdunstet. Aus der syrupförmigen Flüssigkeit wird die Säure mit Aether ausgezogen, welcher sie nach dem Verdunsten in warzenförmigen Krystallen zurücklässt. Die so erhaltene Säure ist noch nicht rein und kann auch durch Umkrystallisiren nicht völlig von einem harzigen Körper, welcher ihr hartnäckig anhängt, befreit werden. Durch vorsichtige Sublimation wird sie in zarten glänzenden Nadeln erhalten, welche sich leicht in Aether, Alkohol und Wasser lösen, wodurch sie sich von der Benzoesäure und Zimmtsäure unterscheidet, mit welcher sie sonst einige Aehnlichkeit hat.

Schon früher hatte Righini aus dem Guajak einen Körper abgeschieden, welchen er für eine dem Guajak eigenthümliche Säure hielt, doch konnte dieser nach Righini's Vorschrift weder von Thierry noch von Jahn wieder erhalten werden. Jahn behauptet, dass auch Thierry's Säure nichts anderes als Benzoesäure sei, doch scheint er hierin von einer vorgefassten Meinung geleitet worden zu seyn, indem aus den zur Beweisführung angestellten Versuchen durchaus nicht die Identität mit Benzoesäure hervorgeht.

Verbindungen der Guajaksäure mit Basen wurden bis jetzt nicht dargestellt. Durch Destillation mit kaustischem Kalk zerfällt sie in Kohlensäure und einen flüchtigen ölartigen Körper, Guajacen, welcher auch bei der trockenen Destillation des Guajaks erhalten wird. *Str.*

---

[1]) Journ. de Pharm. XXVII. S. 382.

Guajakseife (*Sapo guajacinus*), ein pharmaceutisches Präparat, wird bereitet durch Eintragen von gepulvertem Guajakharz in erhitzte Kalilauge, so lange diese noch etwas davon aufnimmt. Die Lösung wird durchgeseiht und bei gelinder Wärme zur Pillenconsistenz abgedampft, worauf sie eine dunkelbraune in's Grünliche sich neigende Masse von scharf alkalischem und kratzendem Geschmack und guajakähnlichem Geruch bildet. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol. *Str.*

Guanin. Von B. Unger in dem Guano entdeckte, anfangs von ihm für identisch mit dem Harnoxyd gehaltene und deshalb Xanthin genannte organische Salzbase [1]). Formel: $C_{10}H_5N_5O_2$. — Zeichen $\overset{+}{Gu}$.

Zusammensetzung:

10	Aeq.	Kohlenstoff	750,0	39,56
5	»	Wasserstoff	62,5	3,29
5	»	Stickstoff	875,0	46,62
2	»	Sauerstoff	200,0	10,53
1	»	Guanin	1887,5	100,00

Das Guanin findet sich in allen Guanosorten; zu seiner Gewinnung wählt man den peruanischen, da der afrikanische weit weniger davon enthält. — Man digerirt den Guano so lange mit einer dünnen Kalkmilch, bis die Flüssigkeit beim Kochen nicht mehr braun, sondern schwach grünlichgelb gefärbt erscheint. Sie wird nun abfiltrirt und mit Salzsäure neutralisirt. Nach einigen Stunden hat sich das Guanin mit etwa dem gleichen Gewicht Harnsäure vollständig abgesetzt. Man trennt beide durch kochende Salzsäure, welche nur das Guanin auflöst, beim Erkalten scheidet sich salzsaures Guanin in Krystallen ab. Diese reinigt man durch Umkrystallisiren oder zweckmäfsiger, indem man gröfsere Massen davon mit überschüssiger concentrirter Salzsäure in der Wärme behandelt, mit der Vorsicht, dass sich nicht Alles auflöst; das Ungelöste ist reineres Salz, das man sammelt und wiederholt dieser Behandlung unterwirft. — Aus dem reinen salzsauren Guanin fällt man die Base mittelst Ammoniak. Unger erhielt $^5/_8$ Proc. vom Gewicht des angewandten Guano.

Das Guanin ist weifs, pulverförmig, beim Reiben Wachsglanz annehmend, in Wasser ganz unlöslich. Mit Wasser in einer Glasröhre eingeschlossen und auf 250° C. erhitzt, zeigt es keine Zersetzung; das Wasser nimmt, in Folge geringer Ammoniakbildung, eine schwach alkalische Reaction an.

Verbindungen des Guanins. — Das Guanin ist löslich in Säuren und bildet damit farblose, meist krysallisirbare Verbindungen in mannigfachen Verhältnissen. Diese Verbindungen zersetzen sich meistens schon durch Wasser, unter Abscheidung von Guaninhydrat, oder durch höhere Temperatur, wenn die Säure eine flüchtige ist. Das Guanin ist ferner leicht löslich in ätzendem Kali oder Natron, mit welchen es ebenfalls Verbindungen eingeht. In Kalk- oder Barythydrat ist es nur sehr wenig löslich; Unger vermuthet deshalb, dass bei seiner Darstellung mittelst Kalkhydrat die in dem Guano enthaltenen Salze der Al-

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. LI. S. 395. LVIII. 19. und LIX. 18. — Pogg. Ann. Bd. LXV. S. 222.

kalien ätzend und dadurch sowohl das Guanin wie die Harnsäure aufgelöst würden.

Guaninhydrat $3\,\overset{+}{Gu} \,.\, 4\,\bar{H}O$. — Man erhält es durch Zersetzung des schwefelsauren Guanins mit viel Wasser. Es fällt unlösliches Guaninhydrat nieder, während ein Theil des neutralen Salzes in der Säure gelöst bleibt. Unterscheidet sich von dem Guanin nur durch seinen 7,32 Proc. betragenden Wassergehalt, den es erst bei 125⁰ völlig verliert.

Salzsaures Guanin. — a. Neutrales: $\overset{+}{Gu} \,.\, \bar{H}\bar{Cl}$, entsteht aus der folgenden sauren Verbindung durch bloſses Aussetzen an die Luft oder durch Erwärmen auf 100⁰; bei 220⁰ entweicht alle Säure und Guanin bleibt zurück. Es enthält 80,64 Guanin und 19,34 Wasser. — b. Saures: $\overset{+}{Gu} \,.\, 2\,\bar{H}\bar{Cl}$. Leitet man salzsaures Gas über Guanin, so nehmen 100 Thle. 47,9—48,3 Säure auf; die Verbindung verliert indessen schon in einem anhaltenden Luftstrom alle Säure. — c. Neutrales wasserhaltiges: $3\,\overset{+}{Gu} \,.\, 3\,\bar{H}\bar{Cl} + 7$ aq. — Löst man Guanin in kochender concentrirter Salzsäure und verdünnt mit viel heiſsem Wasser, so fallen beim Erkalten hellgelbe feine Nadeln heraus, die 72,56 Guanin, 17,41 Säure und 10,02 Wasser enthalten. Sie verlieren schon unter 100⁰ ihren Wassergehalt, bei 300⁰ die Säure.

Schwefelsaures Guanin; $\overset{+}{Gu} \,.\, \bar{H}O \,.\, SO_3 + 2$ aq. — Man löst Guanin vollständig in Schwefelsäure und verdünnt mit heiſsem Wasser. Nach dem Erkalten scheiden sich farblose oder schwach gelbliche, bisweilen zolllange Nadeln aus, die durch Wasser, nicht aber durch Alkohol zersetzbar sind. Sie verlieren bei 120⁰ 8,1 Proc. = 2 At. Wasser. Das trockene Salz enthält 75,58 Guanin, 19,94 Säure und 4,47 Wasser.

Mit salpetersaurem Silberoxyd liefern auch sehr verdünnte Lösungen von schwefelsaurem Guanin einen voluminösen, in Ammoniak und Säuren unlöslichen Niederschlag, der beim Trocknen stark einschrumpft, beim Erhitzen verpufft, und Silber, Guanin und Schwefelsäure enthält.

Salpetersaures Guanin. — a. Neutrales: $\overset{+}{Gu}.\bar{H}O.\bar{N}O_5 + 3$aq. — Man erhält es beim Auflösen von Guanin in einem Gemisch von gleichen Theilen Wasser und Salpetersäure von 1,25 specif. Gew. in langen, haarfeinen, concentrisch gruppirten Krystallen, die in der Wärme und ohne Zersetzung leicht in Wasser löslich sind, stark sauer reagiren und herb sauer schmecken. Enthält 62,7 Guanin, 22,4 Säure und 14,9 Wasser. — b. Saures: $\overset{+}{Gu} \,.\, 2\,\bar{H}O \,.\, 2\,\bar{N}O_5 + 4$ aq. — Krystallisirt aus der Auflösung des Guanins in Salpetersäure von 1,25 specif. Gew. in kurzen Prismen. Enthält 48,24 Guanin, 34,50 Säure und 17,26 Wasser. Die Verbindungen $3\,\overset{+}{Gu} \,.\, 4\,\bar{H}O \,.\, 4\,\bar{N}O_5 + 8$aq. und $3\,\overset{+}{Gu} \,.\, 5\,\bar{H}O \,.\, 5\,\bar{N}O_3 + 11$ aq., entstehen beim Vermischen der heiſsen Lösungen des neutralen und des sauren Salzes. Erstere enthält 58,39 Guanin, 27,76 Säure und 13,85 Wasser; letztere 52,25 Guanin, 31,14 Säure und 16,61 Wasser. Alle Verbindungen des Guanins mit Salpetersäure verwittern an der Luft und verlieren Säure. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul bilden sie ein Doppelsalz, das schwerlöslich und krystallisirbar ist und beim Erhitzen verpufft.

Phosphorsaures Guanin, $3\,\overset{+}{Gu}.4\,\bar{H}O\,.\,4\,\bar{P}O_5$. — Fällt in Kör-

nern nieder, die sich zu einer Kruste vereinigen und erst bei 120° ihren Wassergehalt verlieren. Enthält 58,63 Guanin, 3673 Säure und 4,63 Wasser.

Oxalsaures Guanin, $3\overset{+}{Gu} . 4 HO . 4 C_2O_3$, scheidet sich in undeutlich krystallinischen Massen ab, wenn man eine salzsaure Lösung des Guanins mit oxalsaurem Ammoniak vermischt. Verliert bei 120° nichts am Gewicht.

Weinsaures Guanin, $3\overset{+}{Gu} . 4HO . 4\bar{T} + 4aq$. — Krystallisirt aus einer verdünnten, sehr sauren Auflösung in gelblichen, bei der Berührung zerfallenden Warzen, die bei 120° ihr Gewicht nicht ändern.

Guanin-Platinchlorid, $\overset{+}{Gu} . HCl + 2PtCl + 4aq$. — Versetzt man eine heifs gesättigte Lösung von Guanin in Salzsäure mit überschüssigem Platinchlorid und verdampft zur Hälfte, so erhält man pomeranzengelbe Krystalle, die schwerlöslich in Wasser sind, ein citrongelbes Pulver geben und bei 100° 4 At. Wasser = 6,34 Proc. verlieren. Sie lösen sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien und werden durch Säuren unverändert wieder gefällt. Unger fand 34,98 Platin, die Rechnung verlangt 35,07 Proc.

Guanin-Natron, $\overset{+}{Gu} . NaO + NaO . HO + 11 aq$. — Setzt man zu einer concentrirten und erwärmten Lösung von Natronhydrat so lange Guanin, als es noch aufgenommen wird, und verdünnt mit vielem Alkohol, so krystallisirt die wasserhaltige Verbindung in verworrenen Blättern heraus. Sie verwittert an der Luft, zieht begierig Kohlensäure an und zersetzt sich, mit Wasser übergossen, unter theilweiser Abscheidung des Guanins. Es enthält 33,51 (gefunden: 33,26) Proc. Wasser; getrocknet 29,09 Natron und 70,91 Guanin.

Zersetzungsproducte des Guanins. — Durch die Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali zerfällt das Guanin in Oxalsäure und Ammoniak: $C_{10}N_5H_5O_2 + 3O + 15HO = 5C_2O_3 + 5NH_4O$. — Behandelt man jedoch, nach Unger, ein inniges Gemenge von 5 Thln. chlorsaurem Kali und 3 Thln. Guanin, zuerst mit 25 Thln. Wasser und dann mit 30 Thln. Salzsäure, so bildet sich anfangs unter Festwerden der Masse salzsaures Guanin, dann wird sie bei einer Temperatur von 25° C., unter Entwickelung von chloriger Säure wieder flüssig und nach 24 Stunden entstehen Krystalle eines Körpers, für den Unger den Namen Ueberharnsäure, Berzelius Guansäure vorschlägt, und der etwa 8 Proc. vom Gewicht des Guanins beträgt.

Er krystallisirt in kurzen rhombischen Prismen mit schiefen Endflächen oder fadenförmig wie Salmiak. Die Krystalle sind glänzend, farblos, ohne Geruch und Geschmack und knirschen zwischen den Zähnen; sie röthen Lackmus, sind schwerlöslich in Wasser und Säuren, aber leichtlöslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Beim Glühen entwickeln sie viel Cyansäurehydrat und Wasser und es bleibt schwer verbrennliche Kohle. — Die Analyse gab im Mittel 31,1 C, 2,6 H und 29,0 N. Die Rechnung der von Unger vorläufig angenommenen Formel: $C_{10}N_4H_5O_9$ verlangt C 31,09, H 2,59, N 29,02, O 37,30. — Nach der Analyse einer Silberverbindung sind in der Säure 2 At. Wasser durch Basen vertretbar, die rationelle Formel wäre darnach $C_{10}N_4H_3O_7 + 2HO$, und unterschiede sich von der Formel der wasserfreien Harnsäure: $C_{10}H_4N_2O_4$; nur durch Mehrgehalt von 1 Aeq. Wasserstoff und 3 Aeq. Sauerstoff.

Wl.

Guanit. Diesen Namen schlägt Teschemacher[1]) für einen in grofsen deutlichen Krystallen, fleckweise in dem zu Saldanha-Bay an der afrikanischen Küste sich findenden Guano eingelagerten, in Wasser unlöslichen Körper vor. Er enthält nach seiner Analyse 14,30 Ammoniak, 17,00 Talkerde, 30,40 Phosphorsäure, 38,10 Wasser. Seine Zusammensetzung lässt sich durch die Formel: $(2\,NH_4O + MgO).PO_5 + MgO.HO + 7\,aq.$ ausdrücken. Das specif. Gew. des Guanit's ist 1,65, seine Härte = 2; vor dem Löthrohr zerfällt er zu einem weifsen Pulver unter Entweichen von Ammoniak und Wasser. Da die Krystalle in reinem Wasser unlöslich sind, so müssen sie, durch eine der im Guano vorhandenen Substanzen in Auflösung erhalten, bei deren Zersetzung sich gebildet haben. Grofse Massen sind davon nicht gefunden, würden aber als Düngemittel der Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit halber von grofsem Werthe seyn. (S. Struvit.) *V.*

Guano, ein in Peru allgemein als Düngmittel angewandter Körper, welcher jetzt zu gleichem Zwecke auch nach Europa gebracht wird. Es findet sich in zum Theil sehr mächtigen Lagern auf den an der Küste von Peru gelegenen Inseln und ist aus den Excrementen der dort in ungeheurer Menge hausenden Seevögel gebildet. Neuerdings hat man auch auf einigen an der Westküste von Afrika befindlichen Inseln Guano aufgefunden. Von dem Peruanischen kommen mehrere Sorten im Handel vor, eine weifse, eine gelbe oder braune und eine rothe. Sie stellen meist ein trockenes, gröbliches Pulver dar, worin mehr oder weniger compacte Massen sich finden. Eingemengt sind zuweilen vegetabilische Ueberreste, Federn und Thonmassen. Der Geruch ist urinös, der Geschmack stechend, die Reaction auf rothes Lackmuspapier alkalisch. Die Analyse hat ergeben, dass alle Sorten der Hauptsache nach aus Salzen von Ammoniak mit Harnsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure und Salzsäure, aus Salzen von Kali, Natron, Talk und Kalkerde mit Phosphorsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Chlor bestehen, denen unbestimmte organische Stoffe, humusartige Substanzen, Thon und Sand in variabeln Mengen beigemengt sind. Harnstoff fand sich in keiner Sorte. Dagegen hat Unger einen andern eigenthümlichen, basischen Körper im Guano entdeckt, das Guanin (s. d.).

Der afrikanische Guano enthält bedeutend weniger Harnsäure als der peruanische. Der Handelswerth der verschiedenen Sorten richtet sich nach dem Gehalt an Harnsäure und Ammoniak oder nach dem Stickstoffgehalt, die weifse wird am meisten geschätzt. Die Verschiedenheit des Guanos hängt ohne Zweifel von climatischen Verhältnissen ab. An den Küsten von Schottland werden auch Vogelexcremente zum Düngen gesammelt, sie enthalten aber nur wenig in Wasser auflösliche Salze, weil diese durch den häufigen Regen gröfstentheils weggespült sind; ihre Anwendung beruht hauptsächlich auf dem Gehalt an phosphorsauren Erdsalzen. So scheint auch die Oxalsäure des peruanischen und afrikanischen Guanos durch den Einfluss der Wärme und des Lichts aus der Harnsäure gebildet zu werden und letztere in dem afrikanischen deshalb in geringerer Menge vorhanden zu seyn, weil diese Einflüsse hier noch kräftiger wirken, als an der Küste von Peru, wo der Himmel oft bedeckt ist. Die verschiedenen Sorten des Guano sind mit folgenden Resultaten analysirt:

---

[1]) Durch Dingl. polyt. Journ. Bd. CI. S. 236 aus d. Phil. magaz. Suppl. Juni 1846.

	Völkel. Amerik. gelbe Sorte.	Klaproth. Sorte unbestimmt.	Bertels. Rothe peruanische Sorte.
Harnsaures Ammoniak	9,0	16,0	3,2
Oxalsaures Ammoniak	10,6	—	13,4
Oxalsaurer Kalk	7,0	12,7	16,4
Phosphorsaures Ammoniak	6,0	—	6,4
Phosphorsaure Ammoniak-Talkerde	2,6	—	—
Phosphorsaurer Kalk	14,3	10,0	9,9
Phosphorsaures Natron	—	—	5,3
Schwefelsaures Kali	5,5	—	4,2
Schwefelsaures Natron	3,8	—	1,1
Chlornatrium	—	0,5	0,1
Chlorammonium	4,2	—	6,5
Thon und Sand	4,7	32,0	5,9
Unbestimmte organische Materie, Wasser und Verlust	32,3	28,8	27,6
	100,0	100,0	100,0

Fritsche hat eine weiſse Sorte peruanischen Guano untersucht. Sie enthielt 7 Proc. Wasser, und gab an Wasser 20 Proc. lösliche Bestandtheile ab. Die Auflösung enthielt harnsaure, phosphorsaure und schwefelsaure Salze mit Ammoniak und fixen Alkalien, Chlorverbindungen, Extractivstoff und phosphorsaurer Kalk- und Talkerde, aber keine Oxalsäure. Ein Pfund dieser Sorte mit Aetzkali gekocht und die Lösung mit Salzsäure versetzt, gab 37 Proc. wasserfreie Harnsäure. Durch Schlemmen lieſs sich eine thonige Beimischung daraus absondern, die auch schon in der unversehrten Masse sich deutlich unterschied.

Afrikanischer Guano.

Teschemacher.

Ammoniaksalze, oxalsaur., phosphors., humuss. Ammoniak, nebst organisch thierischer Substanz mit 5 Proc. Ammoniak	25
Fixe alkalische Salze: Chlorkalium schwefels. Kali phosphors. Kali	11
phosphors. Kalk und Talkerde	32
Wasser	30
Erdige Stoffe	2
	100

Francis.

Ammoniaksalze, Oxalsaur. Ammon., Salmiak, kohlens. Ammon. und org. Subst. mit 5,5 Proc. Humuss., Harns. und Extractivstoff und 9,70 Proc. Ammoniak	42,59
Wasser	27,13
Phosphors. Kalk und Talkerde	22.39
Sand	0,81
Alkalische Salze, phosphors., schwefels. und Chlorverbindungen	7,08
	100,00

Wp.

Guansäure s. Guanin. S. 726.

Guarana und Guaranin. Ersteres ist ein zusammenziehendes Gewürz, welches die Guarani-Indianer in Südamerika aus dem Samen einer Sapindacee, der *Paullinia sorbilis* bereiten, indem sie denselben quetschen, etwas rösten und mit Wasser zu Kuchen formen. Es findet sich darin das Guaranin, identisch mit Thein und Caffein, an Gerbsäure gebunden. Man stellt es dar, indem man das gepulverte Guarana öfters mit Alkohol auskocht, die Auszüge mit Bleioxydhydrat oder Kalkmilch digerirt und filtrirt. Von dem Filtrate wird der Alkohol abdestillirt, und aus dem Rückstande durch Wasserzusatz ein Oel ausgeschieden, worauf man nach Absonderung desselben krystallisiren lässt und die Krystalle durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle reinigt. *Wp.*

Guhren nennt der Bergmann gewisse parasitische Mineralbildungen, deren Habitus und Art des Vorkommens den Laien darauf hinführt, dieselben gewissermaſsen als durch eine Gährung des Gesteins entstanden zu betrachten. Alle Guhren verdanken ihre Bildung einer Infiltration von Wässern in die Gesteinsmassen und daraus folgender Zersetzung der letzteren. Je nach den mineralischen Bestandtheilen (Kohlensäure, Schwefelsäure, Arseniksäure, Phosphorsäure, Kieselsäure u. s. w.), welche diese Wässer mit sich führten und auf ihrem Wege in sich aufnahmen, war nicht allein die zersetzende Wirkung eine verschiedenartige, sondern es wurden hierbei auch verschiedene Zersetzungs-Producte theils aufgelöst, theils mechanisch fortgeführt und an dazu günstigen Stellen wieder abgesetzt. Der genetische Begriff von Guhr fällt sonach mit dem von Sinter (s. d.) und Tropfstein (s. d.) zusammen; als Unterscheidungs-Merkmal der ersteren von den beiden letzteren dient jedoch ihre amorphe und sehr poröse Beschaffenheit, durch welche sie, besonders in ihrem ursprünglichen feuchten Zustande, einen bedeutenden Grad von Weichheit, ja selbst Elasticität zu erlangen. Breithaupt hat in seinem Mineral-System eine besondere Mineral-Ordnung unter dem Namen Guhren (Porodini) aufgestellt [1]) und — was wissenschaftlich vollkommen zu billigen ist — den Begriff von Guhr hierbei in dem Maaſse erweitert, dass er zugleich auch die Sinter umfasst. *Th. S.*

Gummi. In sehr vielen, vielleicht in allen Pflanzen und Pflanzentheilen finden sich in gröſserer oder geringerer Menge eine oder mehrere stickstofffreie Substanzen, welche die characteristische Eigenschaft besitzen, mit kaltem Wasser eine dickflüssige und klebrige geschmacklose Auflösung oder Mischung zu bilden, und daraus durch Alkohol gefällt zu werden. Diese Substanzen zeigen, soweit sie bekannt sind, in ihren Eigenschaften gewisse Abweichungen, lassen sich aber nach ihrem Verhalten zum Wasser in zwei Hauptabtheilungen bringen. Die der einen Abtheilung werden vom Wasser wirklich aufgelöst, und bilden damit eine klare farblose Flüssigkeit, welche sich, wenn sie hinreichend verdünnt ist, ohne Rückstand filtriren lässt; die der anderen Abtheilung dagegen bilden mit Wasser, wenigstens kaltem, keine wirkliche Lösung, sondern nur eine dickflüssige Mischung, indem sie, mit Wasser zusammengebracht, dasselbe einsaugen, und damit zu einer zähen und schleimigen, durchsichtigen oder durchscheinenden Masse an-

---

[1]) S. dessen Handbuch der Mineralogie. Bd. II. S. 320.

schwellen, welche, wenn man sie auf hinreichend dichtes Fliefspapier bringt, durch dasselbe nur Wasser abfliefsen lässt, und wieder zu dem vorigen kleineren Volumen zusammenschrumpft. Die Substanzen der ersteren Art führen den Namen Gummi, und bilden den Gegenstand dieses Artikels, während die der zweiten Abtheilung unter der generischen Benennung Pflanzenschleim zusammengefasst und unter diesem Namen abgehandelt werden. Nach Guérin-Varry's Vorgange bezeichnet man das Gummi im Allgemeinen auch oft durch die Benennung Arabin, während Andere darunter nur das reine arabische Gummi verstehen; ebenso wird für Pflanzenschleim auch häufig die von demselben Chemiker herrührende Benennung Bassorin gebraucht.

Das Gummi ist in dem Saft sehr vieler und vielleicht aller Pflanzen aufgelöst enthalten, und scheint zu den allgemein verbreiteten Bestandtheilen des Pflanzenkörpers zu gehören. Man kann dasselbe aus einem Pflanzentheile darstellen, indem man denselben durch Behandlung mit Alkohol und mit Aether von allen darin löslichen Stoffen befreit, ihn dann mit kaltem Wasser auszieht, den Auszug durch Abdampfen concentrirt und hierauf mit Alkohol vermischt, wodurch das Gummi gefällt wird, welches man dann mit Alkohol auswäscht. Auf diese Art hat man aus vielen Pflanzen Materien abgeschieden, welche in der Eigenschaft, mit Wasser eine schleimige Auflösung zu bilden, mit einander übereinstimmen, allein diese Materien sind bis jetzt nicht näher untersucht, so dass es unbekannt ist, ob sie unter einander und mit dem von den Pflanzen ausgesonderten Gummi identisch sind, oder ob verschiedene Substanzen von ähnlichem Verhalten zum Wasser in den Pflanzen vorkommen. Aufserdem bietet dieses Darstellungsverfahren keine Sicherheit, dass das erhaltene Product eine reine ungemengte Substanz ist, es ist vielmehr anzunehmen, dass dasselbe in den meisten Fällen noch andere, in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln dem Gummi ähnliche Stoffe beigemengt enthält, welche man bis jetzt nicht weiter abgeschieden hat, die aber in manchen Fällen die Eigenschaften des Products wesentlich verändern können. Bis jetzt hat man nur dasjenige Gummi näher untersucht, welches von gewissen Pflanzen nach aufsen hin abgesondert wird, indem es, im Saft aufgelöst, aus der geborstenen Rinde ausquillt, und am Stamm eintrocknet. Aussonderungen dieser Art, deren physiologische Bedeutung noch wenig bekannt ist, die aber vielleicht mit Recht von Manchen als Folge einer gewissen krankhaften Entwickelung angesehen werden, kommen in vorzüglich reichem Maafse bei manchen Pflanzen der heifsen Zone vor, während die der kälteren Zone daran verhältnissmäfsig ärmer sind. Sie bestehen zuweilen fast ganz aus Gummi, ohne erhebliche Beimengungen anderer Stoffe, so namentlich bei den verschiedenen Arten der Gattung Acacia, von denen auf diese Weise das arabische Gummi gewonnen wird, welches gewissermaafsen den Prototyp bildet von dem, was man Gummi nennt. In anderen Fällen enthalten sie neben Gummi eine gröfsere oder geringere Menge Pflanzenschleim, oder bestehen fast ganz daraus. Producte dieser Art sind z. B. der Traganth und das Gummi, welches von vielen Arten der Gattungen Prunus und Amygdalus ausgesondert wird. Jn noch anderen Fällen enthalten sie harzige oder mancherlei andere Stoffe beigemengt, welche durch das Gummi in dem Saft suspendirt sind, und mit demselben einen Milchsaft bilden, welcher durch Austrocknen zu einem sogenannten Gummiharz erhärtet. Aussonderungen dieser Art sind

z. B. das Ammoniakgummi, das Gummigutt u. a. — Nach Mulder [1]) ist der in den Pflanzen allgemein verbreitete gummiähnliche Stoff nicht gewöhnliches Gummi, sondern Dextrin, und dasselbe ist das hauptsächlichste Material für die Bildung der Zellensubstanz. Das Gummi, welches die Pflanzen aussondern, ist nach ihm kein allgemein verbreiteter Pflanzenbestandtheil, sondern entsteht blofs in gewissen Fällen und bei gewissen Pflanzen aus dem Dextrin, und wird dann als ein für die Pflanze nutzloser Stoff von derselben ausgesondert. Diese Angaben sind indess bis jetzt für blofse Vermuthungen zu halten, da, soviel bekannt, das Vorkommen von Dextrin im lebenden Pflanzenkörper bisher bei keiner Pflanze durch directe Versuche nachgewiesen ist.

Das von verschiedenen Pflanzen ausgesonderte Gummi zeigt in seinen Eigenschaften, namentlich in seinem Verhalten zu gewissen Reagentien, Abweichungen, von denen es noch ungewiss ist, ob sie in der Existenz mehrerer wirklich verschiedener Arten von Gummi ihren Grund haben, oder ob sie blofs von anderen, in solchen Aussonderungen dem Gummi beigemengten Stoffen herrühren. Bevor diese Verschiedenheiten, so weit man sie an der verhältnissmäfsig geringen Anzahl solcher Stoffe, welche einen Gegenstand des Handels bilden, aufgefunden hat, angegeben werden, scheint es angemessen, zunächst die allgemeinen Eigenschaften und die chemische Charakteristik des reinen Gummi anzuführen, wobei indess zu bemerken ist, dass unter der Bezeichnung reines Gummi nur ausgesuchte möglichst reine Stücke von arabischem Gummi zu verstehen sind, da man das Gummi in vollkommen reinem Zustande, frei von aller Beimengung fremder organischer und unorganischer Stoffe, welche, wenn auch in sehr geringer Menge, auch in dem reinsten arabischen Gummi vorkommen, bisher nicht dargestellt hat, und dass, wie schon angedeutet, vielleicht mehrere Arten von Gummi existiren, welche von dem in dem arabischen Gummi enthaltenen abweichen.

Das Gummi ist im reinen Zustande ohne Zweifel vollkommen farblos und durchsichtig. So wie es in den reinsten Stücken des arabischen Gummi sich darstellt, ist es fast farblos oder gelblich und durchscheinend, und bildet unregelmäfsige, tropfenförmig abgerundete oder deutlich tropfenförmige Stücke von verschiedener Gröfse. Auf der Oberfläche und auf dem Bruch zeigen diese Stücke einen glasähnlichen Glanz und im Wasser aufgelöst und eingetrocknet, lassen sie das Gummi, welches durchaus nicht krystallisirbar ist, in Gestalt einer amorphen gesprungenen Masse wieder zurück. Das Gummi ist geschmack- und geruchlos und zeigt keine Reaction auf Pflanzenfarben. Seine ausgezeichnetste Eigenschaft ist die, dass es sich im Wasser in allen Verhältnissen auflöst, und damit eine klare farblose Flüssigkeit (Mucilago) bildet, welche eine dickflüssige, schleimige und klebrige Beschaffenheit hat, und deshalb die Eigenschaft besitzt, fein zertheilte Niederschläge oder andere in Wasser unlösliche Stoffe, z. B. Oele, Harze, in sich schwebend zu erhalten, und mit letzteren ein trübes, milchähnliches Gemisch (Emulsion) zu bilden, ferner krystallisirbare Substanzen, welche in ihr gelöst sind, mehr oder weniger am Krystallisiren zu verhindern, und verschiedene Körper, wenn man sie damit bestreicht und an der bestrichenen Fläche zusammendrückt, durch Adhäsion mit einander zu vereinigen. Die Auflösung erfolgt sowohl mit heifsem wie

[1]) Mulder's physiol. Chem. S. 231 u. f.

mit kaltem Wsssser, mit letzterem jedoch langsamer, und in gröfseren Stücken löst sich das Gummi überhaupt nur langsam auf, rasch dagegen, wenn man es in Pulverform mit Wasser zusammen reibt. In Alkohol, Aether, den ätherischen und fetten Oelen ist das Gummi unauflöslich. Vermischt man seine wässerige Lösung mit Alkohol, so wird es als weifser käsiger Niederschlag ausgeschieden, von welchem ein Theil sehr fein zertheilt ist und lange suspendirt bleibt, so dass die Flüssigkeit ein milchähnliches Ansehen erhält und sich nicht klar filtriren lässt. Lässt man die Auflösung des Gummi bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so behält das zurückbleibende lufttrockne Gummi, nach Berzelius, ungefähr 17 Proc. Wasser zurück, welches indess nicht chemisch gebunden ist, sondern bei 100⁰ im luftleeren Raum neben Schwefelsäure vollständig entweicht. Es lässt sieh dann ohne weitere Veränderung, und ohne zu schmelzen, bis 130⁰ erhitzen. Bei 135⁰ bis 140⁰ nimmt es eine gelbliche Farbe an, und fängt an sich zu zersetzen, bei noch mehr gesteigerter Temperatur wird es gänzlich verkohlt und zerstört, indem brenzliche Oele, ein saures Wasser, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas entweichen, und eine blasig aufgetriebene Kohle zurückbleibt.

Die wässerige Auflösung des Gummi besitzt in ausgezeichnetem Grade die Eigenschaft, beim Hindurchleiten polarisirter Lichtstrahlen die Polarisations-Ebene derselben nach links zu drehen. Durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt es sich in eine andere Modification von Gummi, welche die Polarisations-Ebene nach rechts dreht, und welche durch fortgesetzte Einwirkung der Säure in Zucker übergeht. Wird eine Auflösung von 798 Thln. arabischem Gummi in 1724 Thln. Wasser, welche, in einer 160 Millim. dicken Schicht den polarisirten rothen Lichtstrahlen dargeboten, eine Drehung von 12⁰,4 nach links bewirkt, mit einem wieder erkalteten Gemisch von 150 Thln. englischer Schwefelsäure und 200 Thln. Wasser versetzt, und stehen gelassen, so setzt sich daraus zunächst eine gewisse Menge Gyps ab, herrührend von dem Kalkgehalt des arabischen Gummi. Wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit erwärmt, indem man sie immer höheren Temperaturgraden aussetzt, und wieder erkalten lässt, so setzt sie dabei jedesmal eine flockige Materie ab, welche in Bezug auf Ursprung und Zusammensetzung noch nicht genau untersucht ist, welche aber gar keine Einwirkung auf das polarisirte Licht zeigt und aus Kalk oder einer Kalkverbindung und einer gummiähnlichen Substanz zu bestehen scheint. Das Drehungsvermögen nach links wird dabei immer geringer, ist z. B. bei 50⁰ nur noch 9⁰,4, bei 70⁰ 4⁰,8, und bei 96⁰ erlangt die Flüssigkeit plötzlich die Eigenschaft, eine starke, 25⁰,3 betragende Drehung nach rechst zu bewirken, welche sich nun durch fortgesetzte Temperatur-Erhöhung und anhaltendes Kochen bei constant erhaltenem Volum nicht mehr ändert. Diese plötzliche Umkehrung der Drehungsrichtung scheint dadurch bewirkt zu werden, dass der bis dahin noch unverändert gebliebene Antheil des Gummi bei 96⁰ auf ein Mal vollständig in die andere Gummi-Modification umgewandelt wird. Diese lässt sich dann durch Alkohol aus der Flüssigkeit fällen, und stimmt im Aeufsern mit dem Dextrin aus Stärke überein, weicht aber dadurch von diesem ab, dass es bei Behandlung mit Salpetersäure Schleimsäure liefert, was Biot und Persoz, denen man diese Beobachtungen verdankt, veranlasste, sie durch die Benennung Gummi-Dextrin zu unterscheiden. Durch

fortgesetztes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht sie nach denselben Chemikern in gährungsfähigen Zucker über, wodurch die in verschiedenen chemischen Werken sich findende Angabe, dass aus arabischem Gummi durch Behandlung mit Säuren kein gährungsfähiger Zucker entstehe, widerlegt wird. Dieselben Umwandlungen, wenigstens die in Gummi-Dextrin, erleidet das Gummi durch verdünnte Schwefelsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch erst in weit längerer Zeit. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zu einer wenig gefärbten, allmälig dunkler werdenden Flüssigkeit aufgelöst, wobei es wahrscheinlich in dieselbe Gummi-Modification übergeht.

Die Umwandlungen, welche das Gummi durch andere zersetzende Einflüsse erleidet, sind bisher wenig untersucht. Seine Lösung in Wasser wird bei der Aufbewahrung allmälig sauer, oft unter Abscheidung gallertähnlicher Fäden oder indem sich die Oberfläche mit Schimmel überzieht. Nach vorhandenen älteren Angaben ist die hierbei gebildete Säure, wenn die Luft Zutritt hatte, Essigsäure, bei Luftabschluss dagegen soll sich Milchsäure bilden, und die Säuerung überhaupt nur erfolgen, wenn das Gummi fremde Beimengungen enthält, oder die Lösung mit Hefe oder Kleber vermischt wurde. Durch Behandlung mit Salpetersäure von einer gewissen Concentration bildet sich aus dem Gummi als charakteristisches Product Schleimsäure, unter Entwickelung von Stickoxydgas; bei stärkerer Einwirkung entsteht zugleich Oxalsäure, und aufserdem scheint noch eine andere krystallisirbare Säure gebildet zu werden, deren Natur noch nicht bekannt ist. Concentrirte Salzsäure löst das Gummi zu einer braunen Flüssigkeit auf. Salzsäure-Gas wird von Gummipulver absorbirt, und eine weiche, zusammenhängende schwarze Masse gebildet, aus welcher durch Schwefelsäure Salzsäuregas entbunden wird. Wird in eine wässerige Gummilösung anhaltend Chlorgas geleitet, so bildet sich eine Säure, welche ihrer Natur nach ebenfalls noch nicht bekannt ist. Durch Sättigen der mit Chlor behandelten Flüssigkeit mit Kreide, Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit und Vermischen mit Alkohol, wird, nach Simonin, diese Säure als Kalksalz in Gestalt einer zähen Masse ausgeschieden, die sich in Wasser wieder auflösen lässt. Wird diese Lösung mit überschüssigem Kalk behandelt, so nimmt die Säure noch mehr Kalk auf, und scheidet sich mit demselben als unlösliches Salz ab, aus welchem sie nach dem Auswaschen mit Wasser durch Zersetzung mit Schwefelsäure abgeschieden werden kann. Mach dem Abdampfen bildet sie eine nicht krystallisirbare gelbliche Masse von saurem Geschmack, die an der Luft feucht wird, in Alkohol wenig löslich ist, und mit allen Basen amorphe Salze bildet.

Die Zusammensetzung des Gummi entspricht nach den älteren Analysen von Gay-Lussac und Thénard, Goebel und Berzelius, welche mit ausgelesenem und bei 100⁰ getrocknetem arabischen Gummi angestellt wurden, der Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$, wonach das Gummi dieselbe Zusammensetzung hätte, wie der krystallisirte Rohrzucker. Mulder [1]) analysirte darauf das Gummi, nachdem es bei 130⁰ getrocknet war, und fand für arabisches, Senegal- und Java-Gummi folgende Zusammensetzung:

---

[1]) Journ. für pract. Chem. Bd. XVI. S. 244.

	arab. G.	Senegal.-G.	Java.-G.
Kohlenstoff	45,10	44,92	45,22
Wasserstoff	6,10	6,09	6,09
Sauerstoff	48,80	48,99	48,69

nach welcher er annimmt, dass das bei 130⁰ getrocknete Gummi die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ habe, also mit Stärke gleich zusammengesetzt sey. Es ist hiernach möglich, dass das bei 100⁰ getrocknete Gummi 1 At. Wasser enthält, oder $= C_{12}H_{10}O_{10} + HO$ ist, und dass es dieses Wasser durch Erhitzen bis 130⁰ verliert, was indess, bevor es als ausgemacht angesehen werden kann, noch durch wiederholte entscheidende Versuche zu beweisen ist.

Mit den Salzbasen geht das Gummi bestimmte Verbindungen ein. Wird eine concentrirte Gummilösung mit kaustischem Kali vermischt, so entsteht im Anfange ein aufgequollener Niederschlag, welcher aber nachher sich wieder auflöst. Durch Zusatz von Alkohol wird aus dieser Lösung eine bestimmte Verbindung von Gummi mit Kali in Form eines weifsen Niederschlages gefällt, während das im Ueberschuss angewandte Kali in der Lösung bleibt. Mit den übrigen Alkalien und den alkalischen Erden bildet das Gummi ebenfalls in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Verbindungen. Vermischt man seine Auflösung in Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so entsteht ein blauer Niederschlag von Gummi-Kupferoxyd, welcher in überschüssigem Alkali unauflöslich ist, und aus welchem auch beim Erwärmen kein Kupferoxydul ausgeschieden wird. Mit Bleioxyd bildet das Gummi eine weifse unlösliche Verbindung, welche erhalten wird, indem man geschlämmtes Bleioxyd mit einer Gummilösung digerirt, oder indem man letztere mit basisch essigsaurem Bleioxyd vermischt, wobei sie sich als käsiger Niederschlag ausscheidet, welcher in einem Ueberschuss von Gummi löslich ist. Ueber die Zusammensetzung dieser Verbindung finden sich sehr verschiedene Angaben. Nach Berzelius [1]) enthält sie auf $C_{12}H_{11}O_{11}$ oder $C_{12}H_{10}O_{10}$ 1 At. Bleioxyd, nach Peligot dagegen besteht sie aus $C_{12}H_{10}O_{10} + 2PbO$, enthält aber in dieser Formel noch 1 At. Wasser, welches beim Erhitzen bis 180⁰ entweicht, so dass nach ihm das wasserfreie Gummi-Bleioxyd aus $C_{12}H_9O_9 + 2PbO$ besteht. Mulder dagegen fand, dass das Gummi auch in seiner Verbindung mit Basen, wenigstens in der bei 130⁰ getrockneten Bleiverbindung, aus $C_{12}H_{10}O_{10}$ besteht, und nimmt an, dass durch Erhitzen bis 180⁰ das in der Verbindung enthaltene Gummi schon eine partielle Zersetzung erleide. Neue Versuche, bei denen namentlich auszumitteln ist, ob beim Erhitzen des Bleisalzes bis 180⁰ neben Wasser auch brenzliche Producte entweichen, sind erforderlich, um diesen Gegenstand zu erledigen, denn der von Mulder angeführte Umstand, dass das Gummi bei 180⁰ einen starken brenzlichen Geruch verbreite, ist wohl noch kein entscheidender Beweis, dass es auch in Verbindung mit Bleioxyd bei 180⁰ zersetzt wird.

Nach der bis jetzt gegebenen Darstellung der bekannten allgemeinen chemischen Verhältnisse des Gummi mögen die bekanntesten Gummisorten, und solche Stoffe, welche daran vorzüglich reich sind, aufgeführt und nach ihren Abweichungen kurz charakterisirt werden.

---

[1]) Dessen Lehrbuch, 3te Aufl. Bd. VI. S. 101.

1) Arabisches Gummi, Mimosen- oder Acaciengummi, Gummi arabicum. Es wird in Arabien, Aegypten und Nubien von verschiedenen Acaciaarten, wie *Acacia tortilis Hayne*, *A. vera Willd*, *A. Seyal*, *A. nilotica Delile* u. a. m. auf angegebene Art gewonnen, und kommt in sehr verschiedenen Graden der Reinheit vor, welche durch den verschiedenen Gehalt an fremdartigen Beimengungen bedingt werden. Im Aeufsern besitzt es darnach ein verschiedenes Ansehen; während die reinsten Stücke fast ganz farblos und ziemlich durchsichtig sind, haben die unreineren Sorten eine gelbliche, bräunlichgelbe oder braune Farbe und sind nur mehr oder weniger durchscheinend. Die geringeren Sorten besitzen zuweilen einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch. Die Stücke haben 1,32 bis 1,48 specif. Gew. An der Oberfläche sind sie uneben und mit vielen Rissen versehen, verbunden mit einem eigenthümlichen glasähnlichen Glanz. Sie lassen sich leicht zerreiben und werden an der Luft nicht feucht, enthalten aber, wie angeführt, im lufttrocknen Zustande gegen 17 Proc. Wasser. Von Wasser werden sie, bis auf geringe fremde Beimengungen, vollständig aufgelöst; die Lösung reagirt schwach sauer und ist klar, oder, namentlich in der Wärme, schwach trübe, was Guérin-Varry von einem Gehalt an einer stickstoffhaltigen Materie ableitet. Nach diesem Chemiker enthält das arabische Gummi aufserdem geringe Mengen von saurem äpfelsauren Kalk, Chlorkalium, Chlorcalcium, essigsaurem Kali, einer wachsähnlichen Materie und Chlorophyll beigemengt, welche sich durch wiederholte Behandlung mit heifsem Alkohol daraus ausziehen lassen. Beim Verbrennen lässt es nach demselben eine aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Kali und geringen Mengen von Chlorkalium, Eisenoxyd, Talkerde, Thonerde und Kieselsäure bestehende Asche zurück.

Die Auflösung des arabischen Gummi zeigt verschiedene, demselben eigenthümliche Reactionen. Vermischt man sie mit einer Lösung von kieselsaurem Kali (Wasserglas), so entsteht ein weifser Niederschlag, durch dessen Bildung sehr kleine Mengen von in Wasser aufgelöstem Gummi entdeckt werden können. Dieser Niederschlag ist nach Berzelius eine Doppelverbindung von Gummi und Kieselsäure mit Kali, während eine Verbindung von Gummi mit Kali gelöst bleibt. Gegen eine Auflösung von Borax zeigt das arabische Gummi ein ähnliches Verhalten wie die Stärke; seine Auflösung wird dadurch coagulirt, und dieses Coagulum wird von freier Säure und auf Zusatz von weinsaurem Kali aufgelöst. Es zeigt ferner ein eigenthümliches Verhalten zu schwefelsaurem Eisenoxyd. Mit einer Lösung desselben vermischt, bildet es einen gallertartigen Niederschlag von pomeranzengelber Farbe, welcher in Säuren, so wie in kaustischem Kali löslich ist, und eine Doppelverbindung von Gummi und Schwefelsäure mit Eisenoxyd ist, aus welcher durch Kochen mit Wasser Gummi und etwas schwefelsaures Eisenoxyd gelöst werden, mit Zurücklassung einer an Gummi relativ ärmeren Verbindung. Sind die Lösungen concentrirt, so bilden sie beim Vermischen eine steife Gallerte, und eine Lösung von Gummi in dem 1000fachen Gewicht Wasser giebt mit schwefelsaurem Eisenoxyd nach 24 Stunden noch einen Niederschlag. Eine ähnliche Reaction erfolgt auch mit Eisenchlorid. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIV. S. 457.

das arabische Gummi einen weifsen Niederschlag, welcher sich anfangs beim Umschütteln wieder auflöst, nachher aber beständig wird.

2) Senegal-Gummi, Gummi Senegal. Diese Gummisorte wird vorzüglich in den Gummiwäldern nordwärts vom Senegal gesammelt, und ist ebenfalls ein Excret verschiedener Acacien, unter denen *A. Senegal Willd.*, *A. Adansonii* u. a. als wahrscheinliche Stammpflanzen angesehen werden. Sie besteht im Allgemeinen aus gröfseren Stücken, wie das arabische Gummi, von schwach gelblicher bis röthlicher Farbe, welche weniger rissig und glänzend und aufsen rauh sind, auf dem Bruch Glasglanz zeigen, und im Innern meist eine Höhlung haben, auch nicht so spröde und mehr hygroskopisch sind wie das arabische Gummi. In Wasser löst sie sich meist vollständig auf, aber langsamer wie das arabische Gummi, und diese Lösung ist bei gleichem Concentrationsgrade weit schleimiger und dickflüssiger wie die Lösung des letzteren. Sie enthält ähnliche Beimengungen wie dieses, und stimmt auch im Uebrigen, und in ihrem Verhalten zu den angeführten Reagentien, wesentlich mit demselben überein, nur soll ihre Lösung durch Borax und Eisenoxydsalze, namentlich durch letztere, noch stärker verdickt werden.

3) Gedda-Gummi und barbarisches Gummi. Diese weniger bekannten Sorten, welche von *Acacia gummifera* abstammen sollen, bilden den Uebergang zu denjenigen Substanzen, welche neben Gummi auch Pflanzenschleim enthalten, indem sie sich in Wasser nicht vollständig auflösen. Sie sind übrigens dem Senegalgummi ähnlich, und ersteres besitzt die Eigenschaft, an der Luft durch Wasseranziehung zähe zu werden.

4) Bassora- und Kutira-Gummi, zwei nach Wiggers wesentlich mit einander übereinstimmende Sorten, welche auch von einer *Acacia* abstammen, so wie der Traganth, das Excret verschiedener Astragalus-Arten, enthalten Gummi und Pflanzenschleim, aber letzteren in vorwiegender Menge, weshalb hinsichtlich ihrer auf die betreffenden Artikel und auf den Artikel Pflanzenschleim verwiesen wird.

5) Kirschgummi, Gummi cerasorum, oder das von den Kirschbäumen (*Prunus Avium*) ausgesonderte Gummi, ist im Aeufsern dem Senegalgummi ähnlich, jedoch meist von bräunlicher oder röthlicher Farbe, und löst sich nur zum Theil in Wasser, indem eine beträchtliche Menge Pflanzenschleim ungelöst bleibt, welcher in kaltem Wasser nur stark aufquillt, durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder rascher durch Erwärmen mit verdünnter Säure aber gelöst wird, und das ausmacht, was Guérin-Varry Cerasin genannt hat. Nach diesem Chemiker enthält das Kirschgummi 0,521 gewöhnliches Gummi, 0,349 Cerasin, 0,12 Asche, und aufserdem Wasser und ähnliche Beimengungen wie das arabische Gummi, oft auch Spuren von Gerbsäure. Nach Schmidt lässt es beim Verbrennen 4 Proc. Asche zurück, die aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk und etwas kohlensaurem Kali und Eisenoxyd besteht. Das im Kirschgummi enthaltene Gummi betrachtet Guérin-Varry als identisch mit dem arabischen Gummi, obwohl es in seinem Verhalten wesentlich davon abweicht. Seine Lösung in Wasser ist nämlich weniger schleimig, und wird weder durch kieselsaures Kali, noch durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt, gerinnt auch nicht mit Eisenoxydsalzen. Mit basisch essigsaurem Bleioxyd giebt es erst nach

längerer Zeit einen Niederschlag, dagegen wird es durch Zinnchlorid gefällt und gerinnt mit demselben zu einer steifen Gallerte. — Dem Kirschgummi sind die von anderen verwandten Pflanzen, wie den Pflaumen-, Aprikosen-, Mandel- und Pfirsichbäumen ausgesonderten Gummiarten in Zusammensetzung und Eigenschaften sehr ähnlich, und kommen auch meist mit demselben gemengt vor. Das Gummi der Mandelbäume soll jedoch nur wenig Pflanzenschleim enthalten.

Aufser dem in den Pflanzen enthaltenen und von denselben ausgesonderten Gummi giebt es noch eine Reihe von Stoffen, welche in mancher Hinsicht ein ähnliches Verhalten zeigen, die man aber bis jetzt nur künstlich dargestellt und nicht als Bestandtheil von Pflanzen nachgewiesen hat. Solche sind das Dextrin, welches durch Einwirkung verdünnter Säuren oder von Diastase auf Stärke entsteht, und die gummiähnlichen Materien, welche durch Rösten der Stärke, aus Stärkekleister bei längerer Aufbewahrung, aus arabischem Gummi und aus Pflanzenschleim durch Behandlung mit verdünnten Säuren (und bei gewissen Modificationen des letzteren, z. B dem sogenannten Cerasin, dem Anschein nach schon durch blofses Kochen mit Wasser) und aus Pflanzenfaser durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure gebildet werden. Alle diese Materien, über welche in Betreff des Näheren auf die Art. Dextrin, Stärke, Pflanzenschleim und Pflanzenfaser verwiesen wird, sind wahrscheinlich mit einander identisch, aus den bisherigen Untersuchungen kann dies indess noch nicht mit Bestimmtheit gefolgert werden, da nur das eigentliche Dextrin bis jetzt specieller untersucht wurde, und nach Biot und Persoz das aus arabischem Gummi durch Schwefelsäure gebildete Product nicht ganz mit demselben übereinstimmt. Das Dextrin ist von dem eigentliche Gummi verschieden durch sein Verhalten zum polarisirten Licht, durch seine leichte Umwandlung in Traubenzucker ohne Bildung eines anderen Zwischenproductes, ferner dadurch, dass es bei Gegenwart von Alkali das Kupferoxyd aus seinen Salzen zu Oxydul reducirt, und dass es durch Behandlung mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern Oxalsäure und vielleicht Zuckersäure liefert. *Schn.*

Gummidextrin s. Gummi. S. 732.

Gummi elasticum s. Caoutschuk. Bd. II. S. 66.

Gummierz (Hyacinthrothes Pechuran) dürfte wohl nichts anderes seyn als ein verändertes Uranpechert. Nach Kerstens Analyse [1]) besteht es aus 72 Uranoxyd, 6 Kalkerde, 2,3 Phosphorsäure, 4,26 Kieselerde, 14,75 Wasser, nebst Spuren von Manganoxyd, Arseniksäure und Flusssäure. Es findet sich in Begleitung von Uranpecherz zu Johann-Georgenstadt. In Norwegen (Strömsheien in Sätersdalen) kommt eine durch ihre hyazinthrothe Farbe, gummiähnliche Beschaffenheit und chemische Zusammensetzung dem genannten Minerale sehr nahe stehende Substanz vor, welche sich auf ganz unzweifelhafte Weise als ein verändertes Uranpecherz herausstellt. Zuweilen erscheint sie auch durch etwas Kupferoxyd grün gefärbt. *Th. S.*

Gummiharze. Viele Pflanzen enthalten in besonderen Gefä-

---

[1]) Schweigger's Journ. Bd. LXVI. S. 18.

ſsen einen Milchsaft oder eine trübe undurchsichtige Flüssigkeit, die in den meisten Fällen, wie bei dem Mohn, dem Salat, dem Löwenzahn und anderen Pflanzen, weiſs und milchähnlich, in anderen, wie bei dem Schöllkraut, gefärbt ist. Manche von ihnen lassen diesen Milchsaft von selbst aus ihrer Rinde ausflieſsen, bei anderen erfolgt dies, nachdem in die Rinde Einschnitte gemacht, oder die betreffenden Pflanzentheile auf andere Art verletzt worden; und indem man den ausgetretenen Milchsaft in der Luft und in der Regel an der Pflanze austrocknen lässt, gewinnt man eine Reihe von Körpern, welche die Benennung Gummiharze führen, und von denen die meisten, wie *Asa foetida*, Ammoniakgummi, Opium, als wichtige Arzneimittel, einzelne, wie Gummigutt und Weihrauch, auch zu anderen Zwecken benutzt werden. Sie sind, wie der Name andeutet, im Allgemeinen Gemenge von Gummi mit einem oder mehreren Harzen, welche durch das aufgelöste Gummi im Saft suspendirt waren, und dadurch denselben zu einem sogenannten Milchsaft machten. Manche von ihnen enthalten jedoch, wie auch nach der Art ihrer Gewinnung wahrscheinlich ist, noch mancherlei andere Stoffe beigemengt, z. B. Pflanzenschleim, Pflanzenleim oder andere stickstoffhaltige Materien, fettes und ätherisches Oel, Caoutchouc, Farbstoffe, bittere oder scharfe Stoffe, organische Basen und Säuren und unorganische Bestandtheile. Die Art und relative Menge dieser Bestandtheile ist bei den einzelnen Gummiharzen sehr verschieden, in welcher Hinsicht auf die betreffenden Artikel verwiesen wird. In ihrem Verhalten stimmen sie darin überein, dass sie sowohl von Wasser, wie von Alkohol und Aether nur unvollständig gelöst werden, indem ersteres vorzüglich die gummiähnlichen, letztere die harzähnlichen Materien auflösen, und dass sie beim Anreiben mit Wasser wieder eine trübe, weiſse oder gefärbte, dem ursprünglichen Milchsaft ähnliche Flüssigkeit bilden. *Schn.*

Gummikino s. Kino.

Gummilack, *Gomme laque*, *Laque*, *Lac*. Verschiedene, in Ostindien und auf den benachbarten Inseln wachsende baum- oder strauchartige Gewächse lassen in Folge der Einstiche eines Insekts aus ihrer Rinde einen harzigen Milchsaft ausflieſsen, welcher, mit einem von diesem Insekt ausgesonderten rothen Farbstoff gemischt, nach dem Austrocknen an der Luft unter dem Namen Gummilack in den Handel kommt. Die roth gefärbten Weibchen dieses Insekts, der Lackschildlaus, *Coccus Laccae Kerr.*, welche zu gewissen Zeiten die Zweige dieser Pflanzen fast ganz bedecken, so dass sie häufig in Folge der Saftentziehung absterben, durchbohren nach der Befruchtung die Rinde der dünneren Zweige, um in den dadurch austretenden Saft ihre Eier zu legen, wobei sie ganz von demselben umschlossen werden. Nach Beendigung dieses Geschäfts sterben sie ab, und ihr vertrockneter Körper bleibt dabei in dem Harzsaft in Gestalt einer Blase oder Zelle zurück, welche die Eier, und eine wahrscheinlich zur Entwickelung derselben bestimmte rothe Flüssigkeit einschlieſst. Nach Aufzehrung derselben durchbrechen die aus den Eiern entstandenen jungen Thiere ihre Hülle und fliegen davon, während die vertrocknete und noch mit rothem Farbstoff durchdrungene Zelle in dem Harz zurückbleibt. Um einen gröſseren Gehalt an Farbstoff zu erzielen, soll nach vorhandenen Angaben das Harz auch zuweilen vor der Entwickelung und dem Auskriechen der Jungen gesam-

melt und an der Sonne getrocknet werden, vielleicht mögen auch manche Eier absterben und dadurch der Entwickelung entgehen, wenigstens findet man in dem Gummilack oft Theile, welche die vertrocknete Coccusbrut zu seyn scheinen. Die Pflanzen, bei denen auf diese Art die Ausscheidung eines harzreichen Saftes Statt findet, sind vorzüglich verschiedene Arten von *Ficus* (*F. indica, F. religiosa* u. a.), *Acacia* u. *Croton*, aufserdem *Zizyphus Jujuba* u. a. m. Das im Handel vorkommende Gummilack soll jedoch hauptsächlich nur von *Aleurites laccifera Willd.* (*Croton lacciferum L.*) gesammelt werden. Es kommt entweder noch mit den abgebrochenen Zweigen vereinigt vor, als eine höckerige röthlich braune Masse dieselben bedeckend (Stocklack, *lacca in baculis s. in ramulis*), oder es ist von denselben durch Abklopfen getrennt, und bildet kleine unregelmäfsige eckige Stücke (Körnerlack, *Lacca in granis*). Indem man dem letzteren durch Auskochen mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron den Farbstoff entzieht, und es dann zusammenschmilzt und in flache runde Kuchen formt, bereitet man das Kuchen- oder Klumpenlack (L. *in placentis s. in massis*), welches meist eine dunkelbraune Farbe hat. Auch dem Körnerlack ist oft schon ein Theil des Farbstoffs durch kohlensaures Natron entzogen, in welchem Fall es eine hellere Farbe hat. Die vierte und bekannteste Form des Gummilacks, das Schellack (*Lacca in tabulis*) soll dadurch entstehen, dass man den ausgekochten Körnerlack in einem länglichen schlauchartigen Sack über freiem Feuer bis zum Schmelzen erhitzt, das geschmolzene Harz hindurch drückt und auf Pisangblätter fliefsen lässt, und es dann auf diesen nach Auflegung eines anderen gleichen Blattes zu dünnen Tafeln[1]) presst. Je nach der Feinheit des zum Durchpressen verwandten Gewebes, dem Grade der Flüssigkeit, der Stärke des Drucks, der mehr oder weniger vollständigen Befreiung von Farbstoff u. s. w., fällt das Schellack mehr oder weniger rein aus, und bildet mehrere, in Farbe und Klarheit verschiedene Sorten.

Das Gummilack ist von Hatchett, John und Unverdorben untersucht worden. Nach ersterem enthält der

	Harz:	Farbestoff:	Wachs:	Pflanzenleim:	fremde Beimengungen:	Verlust:
Stocklack	68,0	10,0	6,0	5,5	6,5	4,0
Körnerlack	88,5	2,5	4,5	2,0	—	2,5
Schellack	90,5	0,5	4,0	2,8	—	1,8

Nach John hat das Körnerlack folgende Zusammensetzung:

Harz, zum Theil in Aether unauflöslich	66,65
Lackstoff	16,70
Farbstoff (Coccusroth)	3,75
Extract	3,92
Stocklacksäure	0,62
Insektenhäute (Chitin) durch Farbstoff geröthet	2,08
Wachsartiges Fett	1,67
Salze (stocklacksaures und schwefelsaures Kali, Kochsalz und phosphorsauren Kalk)	1,04
Eingemengten Sand und Erde	0,62
Verlust	3,96

[1]) Vergl. Zier im Journ. f. pract. Chem. Bd. XIV. S. 82, und Büchner in Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX. S. 96.

Nach Unverdorben ist das Gummilack-Harz ein Gemenge von nicht weniger als fünf verschiedenen harzartigen Körpern, und das Körnerlack enthält nach ihm überhaupt folgende Bestandtheile:

Alphaharz, in Alkohol und Aether löslich;
Betaharz, in Alkohol, aber nicht in Aether auflöslich;
Gammaharz, krystallisirbar;
Deltaharz, in Alkohol und Aether löslich, in Petroleum unlöslich;
Epsilonharz, in kaltem Alkohol wenig löslich;
Nicht verseifbares Coccusfett, nebst Oelsäure und Margarinsäure;
Wachs;
Lackstoff;
Extractiven Farbstoff.

Nach Büchner[1]) findet sich zwischen den dem Gummilack beigemengten erdigen Theilen, deren Gegenwart er von Flugsand, welcher sich an das Harz, wenn dasselbe in noch klebrigem Zustande die Pflanzen überzieht, anhängt, herleitet, häufig Schwefelarsenik in gelben Körnern, oft $1/8$ derselben ausmachend. Auch im Schellack fand er Schwefelarsenik.

Das Harz des Gummilacks, der wichtigste und bei der Anwendung allein benutzte Bestandtheil desselben, lässt sich durch Behandlung mit heifsem Weingeist vollständig daraus ausziehen. Es ist braun, hart und spröde, und in Aether und ätherischen Oelen nur zum Theil auflöslich. Von verdünnter Salzsäure und Essigsäure wird es aufgelöst, ebenso von Kali- oder Natronlauge, deren alkalische Reaction durch Sättigung mit dem Harz gänzlich verschwindet. Das eingetrocknete Harz-Kali bildet eine durchsichtige rothbraune Masse, die in Wasser und Alkohol sich leicht wieder auflöst, und durch freies Alkali nicht gefällt wird, dagegen in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Alkali unlöslich ist. In Berührung mit Ammoniak quillt das Gummilackharz auf und bildet eine gelatinöse Masse, die sich in warmem Wasser auflöst. Wird diese Lösung abgedampft, so bleibt eine in Wasser unlösliche Masse zurück, die ein Harz-Ammoniak mit geringerem Ammoniakgehalt ist. Durch Vermischen von Salmiaklösung mit dem Harz-Kali erhält man die Ammoniak-Verbindung als Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen werden kann, aber beim nachherigen Digeriren mit Wasser eine vollständige Auflösung bildet, die nach einiger Zeit gelatinirt. Wird in die dunkel gefärbte alkalische Lösung des Harzes Chlorgas geleitet, so wird der Farbstoff zerstört, und es schlägt sich bei Ueberschuss an Chlor das Harz ganz weifs nieder. In Alkohol ist das so gebleichte Harz mit gelber Farbe löslich, lässt dabei aber einen Stoff zurück, der dem Lackstoff (s. u.) ähnlich ist, aber in mit Salzsäure vermischtem Alkohol sich nicht auflöst. — Um das Gummilackharz in die einzelnen Harze zu zerlegen, verfährt man nach Unverdorben auf folgende Weise: Gereinigtes Körnerlack wird mit Weingeist von 67 Proc. bis zur Erschöpfung ausgekocht, und die Flüssigkeit kochendheifs filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Epsilonharz als gallertartiger Niederschlag daraus ab. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einem gleichen Volum Wasser vermischt, der Alkohol abdestillirt, und aus dem Rückstand das Wasser durch Verdunsten entfernt. Die zurückbleibende Masse wird wieder mit Wasser ausgezogen; dieses löst das

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX. S. 96.

Alphaharz daraus auf, wahrscheinlich in Verbindung mit einer Basis, die Unverdorben indess nicht näher bezeichnet hat. Das Alphaharz wird aus dieser Lösung durch Phosphorsäure gefällt und mit Wasser ausgewaschen. Die von dem Wasser nicht aufgelöste Harzmasse wird in einem gleichen Volum wasserfreien Alkohols aufgelöst, und diese Lösung mit der 8fachen Menge Aether vermischt; dieser bewirkt die Ausscheidung eines klebrigen Niederschlages, der aus Betaharz besteht, und von der Flüssigkeit getrennt und mit Aether gewaschen wird, worauf er in der Wärme durch Verdunsten des anhängenden Aethers seine klebrige Beschaffenheit verliert. Die von dem Betaharz geschiedene weingeistige Aetherlösung wird mit Wasser vermischt und destillirt; das dabei ausgeschiedene Harz wird getrocknet, in einer ganz kleinen Menge Aether wieder gelöst, und diese Lösung mit dem gleichen Volum Petroleum vermischt, worauf man den Aether durch Verdunsten entfernt. Der gröfste Theil des aufgelösten Harzes wird dadurch ausgeschieden, während das Coccusfett nebst sehr wenig Harz in Auflösung bleiben. Das ausgeschiedene Harz, welches nur zwei Procent vom Gummilack beträgt, ist ein Gemenge von Gamma- und Deltaharz, die man von einander trennt, indem man das Harz in einer möglichst geringen Menge Kali auflöst, die Lösung mit schwefelsaurer Talkerde fällt, und das unlösliche Talkerde-Resinat mit kaustischem Kali digerirt, wobei das Resinat des Deltaharzes zersetzt wird und dieses sich auflöst, während ein basisches Talkerde-Resinat des Gammaharzes als violettes Pulver ungelöst bleibt. Die beiden Harze werden dann durch Salzsäure aus ihrer Verbindung mit den Basen abgeschieden. — Die so von einander getrennten Harze haben nach Unverdorben folgende Eigenschaften: das Alphaharz, welches ungefähr die Hälfte des Gummilacks ausmacht, ist braun, leicht schmelzbar und leicht löslich in Weingeist und Aether. Auf angegebene Art dargestellt, ist es jedoch noch nicht ganz rein, sondern enthält noch eine gewisse Menge eines in Aether unlöslichen Harzes, welches vielleicht Betaharz ist. Von Kali wird es mit violetter Farbe aufgelöst. Seine weingeistige Lösung giebt mit essigsaurem Kupferoxyd und mit Bleizucker Niederschläge, die in Alkohol und Aether unlöslich sind und in kochendem Wasser zusammenbacken. Wenn es in Kali gelöst und diese Lösung gekocht wird, soll es sich nach Unverdorben in der Art zersetzen, dass $^1/_3$ sich in Oelsäure und Margarinsäure verwandelt. Das Betaharz ist nach der Verdunstung des Aethers vollkommen hart. Es löst sich am besten in stärkerem Alkohol, und wird daraus durch Vermischen mit Wasser als eine starre Gallerte gefällt, die beim Kochen harzartig zusammenbackt. Es löst sich in Kali leicht auf, und zersetzt die kohlensaure Talkerde, wenn man seine Alkohollösung damit kocht, wobei es mit der Talkerde eine lösliche Verbindung bildet. Das durch Doppelzersetzung aus dem Kalisalz gebildete Talkerderesinat ist dagegen unlöslich in Alkohol. Mit essigsaurem Kupferoxyd giebt die Alkohollösung des Harzes einen pulverigen Niederschlag, der in Aether und Oelen löslich, in Alkohol unlöslich ist. Durch Kochen mit Kalilösung soll es sich, wie das Alphaharz, zum Theil in Oel- und Margarinsäure verwandeln. Das Gammaharz hat eine röthlich braune Farbe, ist leicht schmelzbar und ausgezeichnet durch seine Fähigkeit, zu krystallisiren. Es kann sowohl durch langsames Erkalten, wie durch freiwilliges Verdunsten seiner Lösung in orangegelben nadelförmigen Krystallen erhalten werden, die vorzüglich grofs werden, wenn

man die Lösung in Aether mit etwas Salzsäure vermischt. Aus der Auflösung in warmem Terpentinöl scheidet es sich beim Erkalten in krystallinischen Flocken ab. Es verbindet sich leicht mit Basen. Das Kaliresinat ist in einem grofsen Ueberschuss von Alkali unlöslich, und scheidet sich aus der Lösung in heifsem Alkohol beim Erkalten als gallertartige Masse aus. Es ist (wahrscheinlich wegen beigemengten Farbstoffs) violett und löst sich in Wasser mit rother Farbe: es giebt mit farblosen Erd- und Metallsalzen violette, oder, bei Ueberschuss an Harz, braune Niederschläge, die pulverig und in Aether und Alkohol unlöslich sind. Das Talkerde-Resinat wird durch Kali nicht zersetzt. Es wird als violetter Niederschlag ausgeschieden, wenn man die Alkohollösung des Gammaharzes oder des Gummilacks mit kohlensaurer Talkerde kocht, ein Verfahren, wodurch man dieses Harz leicht aus dem Gummilack darstellen kann. Das Deltaharz ist etwas weich, vielleicht wegen eines Gehalts an Fett. Es schmilzt leicht und ist in Aether und Alkohol, so wie in Kali und Ammoniak leicht löslich. Das Epsilonharz bildet nach dem Waschen mit Alkohol eine harte, poröse, braune Masse, die in kochendem Wasser zusammengeknetet werden kann, aber erst in höherer Temperatur schmilzt, und sich dabei verändert, so dass sie nachher ganz das Verhalten der gewöhnlichen Harze zeigt. In Alkohol, Aether und den Oelen ist das Epsilonharz in der Kälte unlöslich. In Kali löst es sich mit brauner Farbe, wird aber nach Unverdorben dabei zum Theil in fette Säuren zersetzt, die sich durch Petroleum von dem unveränderten Harz trennen lassen. Mit Ammoniak soll dieselbe Auflösung und Zersetzung eintreten.

Der Lackstoff bildet den gröfseren Theil des bei der Behandlung des Gummilacks mit Weingeist bleibenden Rückstandes. Er ist darin mit Wachs, etwas Harz und fremdartigen Theilen (Coccushüllen etc.) gemengt, und wird nach Unverdorben rein erhalten, indem man aus der Masse durch Petroleum oder Aether das Wachs auszieht, den Rückstand in mit Salzsäure vermischtem 67 procentigem Weingeist durch Digestion auflöst, und aus dieser Lösung den Lackstoff durch Wasser niederschlägt, worauf man ihn zur gänzlichen Befreiung von Harz noch mit Aether oder Alkohol auskocht. Er bildet nach dem Trocknen eine durchsichtige, brüchige, hautartig zusammengebackene Masse von bräunlicher Farbe, die erst in höherer Temperatur schmilzt, sich aber dabei verändert und riechende Producte entwickelt. In Alkohol, Aether und Oelen ist sie unauflöslich, schwillt aber in ersteren etwas auf. Von mit Salzsäure oder Schwefelsäure vermischtem Alkohol wird sie bei der Digestion aufgelöst, und durch Wasser wieder unverändert gefällt. Wird aber die Säure in der Auflösung mit Kreide gesättigt, so verwandelt sich der Lackstoff in zwei in Alkohol lösliche Harze, die dem Alpha- und Betaharz ähnlich sind. Kaustisches Kali löst den Lackstoff beim Erhitzen und soll ihn ebenfalls in Alpha- und Betaharz verwandeln. Nach John giebt der Lackstoff bei der trocknen Destillation kein Ammoniak.

Das sogenannte Wachs des Gummilacks wird am besten durch Auflösen desselben in Alkali erhalten, wobei das Wachs als weifse pulverige Masse zurückbleibt. Es ist in kochendem Alkohol löslich, und diese Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden Gallerte. Von Alkali wird es nur, wenn die Lösung ganz concentrirt und kochend ist, in sehr geringer Menge gelöst, und der gelöste Theil durch

Säure wieder unverändert gefällt. Es schmilzt ohne Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit und lässt sich im luftleeren Raume ohne Veränderung destilliren; an der Luft wird es dabei zum Theil zersetzt.

Die von John gefundene Lacksäure wird nach ihm auf folgende Art dargestellt: das Gummilack wird in Weingeist aufgelöst, aus der Lösung durch Zusatz von Wasser das Harz ausgefällt und die von letzterem getrennte Flüssigkeit zur Trockne verdunstet. Aus dem Rückstande wird die Lacksäure durch Behandlung mit Aether ausgezogen, nach dessen Verdunstung sie jedoch noch nicht ganz rein zurückbleibt. Sie wird daher nochmals in Wasser aufgelöst, die Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit verdunsten gelassen, wobei die Säure krystallisirt. Sie bildet körnige Krystalle, die an der Luft feucht werden, schmeckt sauer, giebt mit Kalk- und Barytsalzen keinen Niederschlag, fällt dagegen Blei-, Quecksilber- und Eisenoxydulsalze, letztere mit weifser Farbe. Mit den Alkalien und der Kalkerde bildet sie zerfliefsliche Salze, die auch in Alkohol löslich sind.

Das Gummilack, und namentlich das aus demselben dargestellte reinere Product, das Schellack, wird in bedeutender Menge verbraucht. Es dient hauptsächlich zur Bereitung des Siegellacks (s. d.), in Weingeist gelöst zur Politur der Tischler, zur Bereitung von Firnissen etc. Um es für letzteren Zweck zu bleichen, löst man es in Kalilauge auf, und leitet in die Lösung Chlorgas, bis die braune Farbe verschwunden ist, wodurch zugleich ein Theil des Harzes ausgeschieden wird. Man fällt dasselbe vollends durch Salzsäure und wäscht es mit Wasser, worauf es ganz weifs erscheint und mit Weingeist eine nur wenig gelbliche Lösung bildet. Man kann auch die alkalische Lösung bis zur Entfärbung mit einer Auflösung von Chlorkalk mischen, und dann das Harz mit Salzsäure ausscheiden.

Ueber den Farbstoff des Gummilacks s. d. Art. Lac-Dye.

Schn.

Gurhofian hat man einen bei Aggsbach in Oesterreich vorkommenden und hier Gänge im Serpentin bildenden Dolomit genannt, für dessen Fundort früher Gurhof ausgegeben wurde. v. Holger[1]) glaubt ihn als ein Zersetzungsproduct des Serpentins betrachten zu müssen und hat daher jenen Namen mit Terpentin-Dolomit vertauscht.

Th. S.

Gusseisen (Roheisen). Die Eigenschaften und Gewinnung desselben, so wie das Verfahren, es zu analysiren und namentlich den Kohlenstoffgehalt darin zu bestimmen, sind bereits im Art. Eisen Bd. II, S. 679, 693 und 695 ausführlich abgehandelt worden. Später hat Bromeis[2]) noch eine andere Methode angegeben, im Gusseisen nicht blos die gesammte Kohlenstoffmenge quantitativ zu bestimmen, sondern auch wie viel davon chemisch gebunden, oder nur mechanisch eingemengt ist, deren kurze hier folgende Beschreibung als ein Nachtrag zu dem obigen Artikel betrachtet werden mag.

Zur Bestimmung des im Gusseisen vorkommenden ganzen Kohlengehalts bedient sich Bromeis eines ähnlichen Verfahrens, wie zur

---

[1]) Erdmann u. Marchand's Journ. Bd. X. S. 446.

[2]) Annal. der Chemie, Bd. XLIII. S. 241.

Verbrennung organischer Verbindungen mit Kupferoxyd. Etwa 3 Gram des mit einer harten Feile oder im Stahlmörser zerkleinerten Eisens werden mit 50 Thln. chromsaurem Bleioxyd und 6 Thln. zuvor geschmolzenem, gepulvertem chlorsauren Kali gemischt, und in eine starke, etwa 1 Fufs lange Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase gebracht, in deren hinteren zugeschmolzenem Ende sich bereits eine Lage einer blofsen Mischung von chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali befindet; das vordere offene Ende ist, wie gewöhnlich durch einen Kork mit einem Chlorcalciumrohr und dieses mit einem gewogenen Kaliapparat verbunden, an welchem aufserdem nothwendig noch ein mit festen Kalistückchen gefülltes, am besten mit jenem zusammen gewogenes Röhrchen luftdicht befestigt seyn muss, um die Wasserdämpfe zurückzuhalten, welche der continuirliche Strom von entweichendem Sauerstoff aus der Kalilauge mit sich führt. Man beginnt alsdann, wie bei der organischen Analyse, die Röhre in dem Verbrennungsofen durch Umlegen mit Kohlen von dem vorderen Ende an, behutsam zu erhitzen; während dabei die Masse innig zusammenschmilzt, verbrennt das Eisen, die frei liegenden Partikelchen mit grofsem Glanze, zu Eisenoxyd und Kohlensäure; erst wenn die ganze das Eisen führende Lage roth glüht und sich wenig Gas mehr entwickelt, wird auch das hintere nur chromsaures Bleioxyd und chlorsaures Kali enthaltende Ende allmälig erhitzt, zuletzt bis zum starken Glühen, und durch den sich hierbei entwickelnden Sauerstoff der im Apparate noch befindliche Rest freier Kohlensäure durch den Kaliapparat gedrängt, wobei zugleich die letzten Antheile des vielleicht noch nicht völlig oxydirten Eisens verbrennen. Es ist dann überflüssig, nach beendeter Gasentwickelung das hintere Ende der Verbrennungsröhre zu öffnen und Luft hindurchzusaugen: aber man darf nicht unterlassen, den von der Kalilauge absorbirten Sauerstoff vor dem Wiegen des Apparats durch einen Luftstrom zu verdrängen, und wie vor dem Versuch durch atmosphärische Luft wieder zu ersetzen.

Das von Bromeis in Anwendung gebrachte Verfahren, den Gehalt des Eisens an mechanisch beigemengter Kohle zu bestimmen, stützt sich auf eine Voraussetzung, deren Richtigkeit zwar noch nicht bewiesen ist, aber wohl kaum einen Zweifel unterliegt, und aufserdem in der grofsen Uebereinstimmung der vielen mit denselben Eisensorten angestellten Versuche selbst eine Stütze findet, nämlich die, dass beim Auflösen eines Eisens in verdünnter Salzsäure nur der chemisch gebundene Kohlenstoff sich mit dem Wasserstoff im status nascens zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen verbindet, die blofs eingesprengte Kohle dagegen sich ohne Verlust abscheidet. Aufser gasförmigen Kohlenwasserstoffen erhält man hierbei häufig auch noch einen stinkenden flüssigen, der sich der abgeschiedenen Kohle innig beimengt, nach Bromeis aber durch mehrtägiges Erhitzen des Rückstandes mit Salzsäure vollständig austreiben lässt.

Der Rückstand, welcher aufser Kohle meistens noch Kieselerde und andere Körper beigemengt enthält, wird auf ein kleines Filter gebracht, scharf getrocknet und gewogen, darauf in einem Platintiegel an der Luft so lange geglüht, bis die Kohle vollständig verbrannt ist, und abermals gewogen. Die erhaltene Differenz drückt alsdann das Gewicht der im Rückstande enthaltenen Kohle aus [1]).

---

[1]) Bei diesem Verfahren kann der Gehalt der nicht chemisch gebundenen Kohle leicht zu hoch gefunden werden, weil jener Rückstand, worin die Kohle durch

Während man früher im krystallisirten Spiegeleisen einen Normalgehalt von circa 5,3 Proc. Kohlenstoff annahm, und diesem die krystallinische Beschaffenheit desselben ausschlieslich zuschrieb, hat Bromeis in Uebereinstimmung mit zahlreichen Analysen von Berthier in keinem Spiegeleisen mehr als 3,8 Proc. Kohle gefunden. Er hält es dagegen für sehr wahrscheinlich, dass der hohe Mangangehalt des Spiegeleisens, der nach ihm bei einigen Sorten sogar bis 7 Proc. beträgt, von wesentlichem Einfluss auf die Textur desselben sey. *H. K.*

Gussstahl s. Eisen. Bd. II. S. 755.

Gutta gireck, eine der Gutta percha ähnliche Substanz, ebenfalls aus dem Milchsafte eines zu den Sapotaceen gehörenden Baumes *Achras sapota* herstammend, welcher roth blüht und eine saure Frucht trägt. Sie unterscheidet sich von der Gutta percha dadurch, dass sie in der Wärme zähe und klebrig und nicht blos weich wird[1]). *V.*

Gutta percha, bisweilen Pertscha geschrieben, *Gutta tuban, Gomme Gettania* ist eine dem Kautschuk in vieler Beziehung ähnliche, aus dem Milchsaft einer in die Familie der *Sapotaceen* gehörigen, *Isonandra Gutta* genannten, an den Ufern der Meerenge von Malacca, Borneo, Singapore und den benachbarten Gegenden wachsenden, sehr mächtigen Baumes, gewonnene Substanz. Der Baum ist oft 40 und mehr Fufs hoch und hält 3 — 6 Fufs im Durchmesser, er blüht weifs und trägt eine süfse Frucht, die ein salzartiges, zu Speisen brauchbares Fett enthält. Sein Holz ist weich, schwammig und enthält Längs-Höhlungen, die mit Gutta percha gefüllt, braune Streifen bilden. Er ist deshalb als Nutzholz nicht zu gebrauchen.

Man macht Einschnitte in den Baum oder fällt und schält denselben, der ausfliefsende Milchsaft, aus dem sich an der Luft die Gutta percha coagulirt und beim Verdampfen zurückbleibt, wird in grofsen Trögen oder in Gruben gesammelt und verdampfen gelassen. Die einzelnen Stücke von Gutta percha werden in heifsem Wasser erweicht, in Blöcke von 1 Fufs Breite, $1\frac{1}{2}$ Fufs Länge und 3 Zoll Dicke zusammengepresst oder, in cylindrische Rollen geformt, in den Handel gebracht; ein grofser Baum liefert davon 20 — 30 Pfund. Montgomerie schickte davon zuerst im Jahre 1843 nach London, er hatte die Anwendung dieser Substanz zu dem Stiel der Hacke bei einem malaischen Holzhauer gesehen und von demselben gehört, dass man sie durch Eintauchen in heifses Wasser erweichen und in jede beliebige Form bringen könne. Nach Lackerstan soll d'Almerida aus Singapore schon früher Proben davon an die asiatische Gesellschaft in London gesandt haben, die aber nicht die verdiente Beachtung gefunden haben müssen.

Verbrennung und aus dem Veslust bestimmt wird, nach Wöhler noch Arsenik und Schwefelmolybdän enthält, die sich beim Glühen an der Luft zum Theil mit verflüchtigen. Es möchte daher zweckmäfsiger seyn, diese kohlehaltige Masse, wie oben das Eisen, mit einer Mischung von chromsaurem Blei und chlorsaurem Kali zu verbrennen, und die dabei erzeugte Kohlensäure direct zu bestimmen.

[1]) Archiv d. Pharm. CII, S. 172.

Die Gutta percha bildet in dem Zustande, wie sie in den Handel gebracht wird, keine gleichmäfsige Masse, sondern sieht etwa wie lockere, braunrothe Lederschnitzeln, die zusammengeballt sind, aus. Es rührt dies wohl davon her, dass die noch feuchten einzelnen Stücke sich nicht recht zu verbinden vermögen. Sie enthalten Sand, Rindentheile und eine rothe färbende, in Wasser lösliche Substanz, in beträchtlicher Menge eingeschlossen, von denen sie vor ihrer Verwendung befreit werden muss. Brooman[1]) wendet dazu Walzen an, die bis zu dreiviertel in Wasser tauchen, welches in einem sie umgebenden Kessel bis nahe zur Siedhitze durch Dampf geheizt wird. Dadurch erweicht die Gutta percha und die fremden Bestandtheile werden bei dem häufigen Durchwalzen theils ausgepresst, theils ausgeschlemmt und ausgelaugt. Hancock[2]) reinigt die so erhaltene Masse noch weiter, indem er sie in einen Cylinder füllt, der durch Dampf geheizt wird, und dessen Boden aus einem System von durchbohrten Metallplatten und starken feinen Drahtgeflechten besteht, durch welche man die weiche Masse mit Hülfe des Deckels, der durch eine starke Presse niedergedrückt werden kann. hindurchpresst, wobei die Unreinigkeiten von den Sieben zurückgehalten werden. Um die auf diese Weise erhaltenen einzelnen Stücke und Fäden zu vereinigen, werden sie, gut abgetrocknet, in eine durch Dampf geheizte Knetmaschine gebracht. Diese besteht aus einer stark cannelirten Walze, die sich rasch in einer starken Trommel umdreht. Die durch die Wärme erweichte, ganz trockene Masse verbindet sich hierbei zu einem homogenen Teig, den man in diesem Zustande leicht in jede beliebige Form bringen kann.

Auf diese Weise möglichst gereinigt, besitzt die Gutta percha eine braune Farbe, die im Innern bald etwas heller, bald etwas dunkler erscheint und weifslich braun ist, wenn sie noch gebundenes Wasser enthält. In dickeren Stücken ist sie vollkommen undurchsichtig, in dünnen papierdicken Blättchen durchscheinend wie Horn. Bei gewöhnlicher Temperatur hat sie die Härte von in der Kälte erstarrtem Kautschuk, sie ist dabei zähe, sehr steif und so wenig elastisch, dass sie nach starkem Biegen nicht wieder ganz die ursprüngliche Form annimmt. Sie ist wenig dehnbar, und ist der Zug hinreichend, so längt sie sich bleibend; bei noch gröfserer Belastung reifst sie. Ueber die absolute Festigkeit hat Feistmantel[3]) viele Versuche angestellt und gefunden, dass jede Quadrat-Linie des Durchschnittes eines Riemens aus Gutta percha mit 25 Pfund belastet werden musste, ehe er riss. Dies beträgt auf den Quadrat-Zoll 3744 Pfund. Die Grenze, wo die Elasticität noch nicht in Anspruch genommen wird, fällt nach denselben Versuchen auf 5 Pfund per Quadrat-Linie oder 720 Pfund per Quadrat-Zoll.

Das specif. Gew. ist 0,979. Bis zu 50° erwärmt, wird sie weich, bei 70° — 80° leicht knetbar und formbar. Werden bei dieser Temperatur zwei trockene Stücke an einander gedrückt, so vereinigen sie sich vollkommen. In kochendem Wasser wird sie sehr weich, die Stücke verlieren von selbst einigermafsen ihre Form, quellen auf, werden kleb-

---

[1]) Dingler's polytech. Journ. C S. 480, ferner XCVI und CII an mehreren Orten und Polytechn. Centralbl. 1847 und 1848.

[2]) Dingler's polytechn. Journ. CII S. 365.

[3]) Polytechn. Centralbl. 1848, S. 437.

rig und fadenziehend. Sie nimmt hierbei 5 — 6 Proc. Wasser auf, was sie sehr langsam wieder abgiebt, wird sie aber nach und nach bis 150° erhitzt, so verliert sie es vollständig, ohne sich sonst wesentlich zu verändern. In diesem getrockneten Zustande ist sie ein sehr guter Isolator für die Elektricität, nicht so in dem wasserhaltigen (Faraday[1]). Stärker erhitzt, beginnt sie unter Zersetzung noch flüssiger zu werden, bläht sich stark auf und giebt ähnliche Zersetzungsproducte wie das Kautschuk, mit dem sie eine ähnliche Zusammensetzung hat. Soubeiran[2]) fand darin 87,8 Kohlenstoff, 12,2 Wasserstoff. Guibourt[3]) glaubt darin aufser der eigentlichen Masse vier fremde Substanzen annehmen zu müssen, eine vegetabilische Säure, Caseïn, eine in Aether und Terpenthinöl leicht, und eine in Weingeist lösliche Substanz.

Sie ist in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich. Concentrirte Schwefel- und Salpetersäure zerstören sie beim Erwärmen. Aether und ätherische Oele bewirken ein ähnliches Aufschwellen und zähes Teigigwerden wie bei Kautschuk. In warmem Terpentinöl, Steinkohlentheeröl und Kautschuköl ist sie zu einer dicklichen Flüssigkeit auflösbar. Lässt man aber das Terpentinöl verdampfen, so bleibt die Masse immer etwas zähe und hat weniger Festigkeit. Die aus Terpentinöl durch Alkoholzusatz gefällte, mit Wasser ausgekochte und dann längere Zeit erhitzte Gutta percha ist wesentlich unverändert in ihren ursprünglichen Eigenschaften, am besten eignet sich zu ihrer Lösung Schwefelkohlenstoff, der sie bei seiner Verdunstung als einen gar nicht zähen unveränderten Rückstand hinterlässt.

Die Verwendung dieser Substanz ist jetzt schon sehr mannigfaltig und wird es noch immer mehr werden. Wegen ihrer Unveränderlichkeit in feuchter Luft, wo Leder leicht stockt, findet sie mit grofsem Vortheil Anwendung zu Treibriemen, aufserdem zu Röhren für Wasserleitungen, Pumpen, ferner Sonden, Stiefelsohlen etc. Durch Aufeinanderlegen zweier mittelst eines warmen Eisens erweichter reiner Schnittflächen und Aufeinanderdrücken derselben mit einem warmen Eisen vereinigt man die Riemenenden oder die Ränder der breiten Streifen, die man um einen Dorn herum zu Röhren biegt. Letztere werden bisweilen auch auf die Art wie Bleiröhren gepresst. Als Hülle für die Birkford'schen Zünder[4]) und zum Ueberziehen der Drähte der elektrischen Telegraphen, welche in die Erde gelegt werden sollen, wird sie ebenfalls nicht selten benutzt. Um sie zu färben, knetet man verschiedene Farbstoffe, Zinnober etc. hinein. Auch incorporirt man wohl Sägespäne, Korkabfälle etc., um die Masse zu vermehren, und bildet daraus nachher Pfropfen und dergl. Ein auf der Aufsenseite tuchähnliches Aussehen giebt man durch Ueberstreichen mit Kautschuklösung und Bestäuben der noch feuchten Oberfläche mit Tuchschererwolle[5]).

Jedenfalls sehr schätzenswerth ist die Verwendung zum Abformen von Holzschnitten. Man erwärmt eine etwa zwei Linien dicke ebene

---

[1]) Dingler's polytechn. Journ. CVIII, S. 15.
[2]) Pharm. Centralbl. 1847, S. 225.
[3]) Pharm. Centralbl. 1847, S. 227.
[4]) Polytechn. Centralbl. 1847, S. 1006.
[5]) Polytechn. Centralbl. 1847, S. 1216.

Platte von Gutta percha in heifsem Wasser, bepinselt sie mit Graphit, drückt den aufgelegten Holzstock mit einer kräftigen Presse ein und lässt bis zum völligen Erkalten zugeschraubt. Die erhaltene Form lässt sich nicht allein als Matrize zu galvanischen Niederschlägen gebrauchen, sondern auch selbst wieder in erweichte Gutta percha eindrücken. Die so erhaltenen Formen können sogar in der Buchdruckerpresse als Typen, wenn auch nicht sehr lange, doch als Aushülfe benutzt werden. Im aufgelösten Zustande dient sie zum Bestreichen und Wasserdichtmachen von Zeugen.

Mit Schwefel lässt sich die Gutta percha auf ähnliche Weise wie Kautschuk verbinden[1]), vulkanisiren, indem man sie entweder in geschmolzenen Schwefel oder in Mischungen von Schwefelkohlenstoff mit $1/_{20}$ Chlorschwefel taucht, einige Zeit darin liegen lässt und dann bis zu 150° erhitzt. Sie erhält dadurch etwas mehr Elasticität und ist für die sonstigen Lösungsmittel fast unangreifbar. *V.*

Gutti, Gummigutt. Ein gelbes Gummiharz, welches aus verschiedenen Gegenden Asiens in den Handel kommt, und in der Wassermalerei als gelbe Farbe, zur Darstellung gelber Firnisse, und als drastisches Purgirmittel in der Medicin angewendet wird. Der Baum, welcher das von Ceylon kommende Gummigutt liefert, ist nach neueren Bestimmungen *Hebradendron cambogioides Murray* (synon. mit *Garcinia morella Lam.* und *Mangostana morella Gaertn.*), eine Pflanze aus der Familie der Garcinieen, und man gewinnt es, indem man zu Anfang der Blüthezeit Einschnitte in den Stamm macht, aus welchen es als gelber Milchsaft ausfliefst, den man dann sammelt und austrocknen lässt. Nach Christison kommt indess aus Ceylon wenig oder gar kein Gummigutt in den europäischen Handel, sondern der gröfste Theil desselben stammt aus Siam und wird hier wahrscheinlich von derselben oder einer nahe verwandten Pflanzenspecies gewonnen, da das Gummigutt von Siam in Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem ceylonischen Gummigutt im Wesentlichen ganz übereinstimmt. Auch von Borneo und aus Mysore soll Gummigutt in den Handel kommen und von Arten derselben Gattung abstammen. Das Gummigutt von Siam bildet, so wie es im Handel vorkommt, theils röhrenförmige, in Blätter eingewickelte, durch Zusammenrollen entstandene Stücke (Röhren-Gummigutt), theils unbestimmt gestaltete, mehrere Pfunde schwere, oft Holzfragmente einschliefsende Massen (Klumpen- oder Kuchen-Gummigutt), welche sich von ersteren durch einen Gehalt an Stärke unterscheiden, daher wahrscheinlich durch Zusammenkneten des Saftes mit Stärkemehl gebildet sind, und meist eine weniger gute Sorte ausmachen. Christison unterscheidet aufserdem noch eine dritte, noch geringere Sorte (gemeines Gummigutt), welche in der äufseren Form mehr unbeständig ist, aber einen erdigen Bruch besitzt und als Pulver eine graugelbe Farbe hat. Die besseren Sorten von Gummigutt bilden eine undurchsichtige, an der Oberfläche grünlich-gelbe, auf dem Bruch muschlige, glänzende und braun gelb gefärbte Masse, welche ein hellgelbes Pulver giebt und einen scharfen und kratzenden, erst nach einer Weile bemerkbaren Geschmack be-

[1]) Dingler's polytechn. Journ. Bd. C. Polytechn. Centralbl. 1847.

sitzt. Beim Anreiben mit Wasser giebt sie eine gelbe trübe Flüssigkeit, in welcher das gelbe Harz des Gummigutt durch das Gummi suspendirt erhalten wird, und welche das Material für die Anwendung des Gummigutt in der Malerei bildet. Alkohol und Aether lösen den gröſseren Theil des Gummigutt zu einer orangerothen Flüssigkeit auf.

Christison fand für die verschiedenen Sorten des Gummigutt folgende Zusammensetzung:

	Röhren-G.		Kuchen-G.		Gemeines G.		Ceylon.-G.	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Harz	74,2	71,6	64,3	65,0	61,4	35,0	68,8	75,5
Gummi	24,0	27,8	20,7	19,7	17,2	14,2	20,7	19,0
Unlösliches			4,4	6,2	7,8	22,0	6,8	
Stärke			6,2	5,0	7,8	19,0		
Wasser	4,8	4,8	4,0	4,2	7,2	10,6	4,6	?

Büchner[1]) fand im feinsten siamischen Röhren-Gummigutt 79,8, im ceylonischen Gummigutt 78,8 Proc. Harz. Die Bestandtheile des Gummigutt wurden zugleich von demselben einer Untersuchung unterworfen, aus welcher das Folgende entnommen ist. Das Harz, welches Büchner nach seinen Eigenschaften zu den fetten Säuren zählt, lässt sich am besten durch reinen Aether aus dem Gummigutt ausziehen, und bleibt nach dem Verdunsten desselben als eine durchscheinende hyacinthrothe Masse zurück, die einen Theil des Aethers hartnäckig zurückhält, und dadurch klebrig bleibt, aber bei längerer Erwärmung hart und brüchig wird. Es ist geruch- und geschmacklos, und giebt durch Zerreiben ein schön gelbes Pulver. Seine Lösung in Alkohol reagirt sauer und es zeigt groſse Neigung, sich mit basischen Stoffen zu verbinden. Von Kalilauge wird es mit dunkelrother Farbe aufgelöst. Wird diese Lösung mit viel reinem oder kohlensaurem Kali vermischt, oder wird sie durch Abdampfen hinreichend concentrirt, so wird die Verbindung des Harzes mit dem Kali ausgeschieden, weil sie in einer concentrirten Lösung von freiem oder kohlensaurem Kali unlöslich ist. Sie bildet dann je nach dem Wärmegrade und der Concentration entweder einen flockigen Niederschlag oder eine weiche pflasterähnliche Masse. Concentrirte Kalilauge zeigt deshalb auf das Harz gar keine auflösende Wirkung. Man kann die Verbindung rein erhalten, indem man das Harz in einer etwas verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali auflöst, die Flüssigkeit abdampft, bis das Harz-Kali sich abgeschieden und zu einer zusammenhängenden Masse vereinigt hat, dann diese absondert, austrocknet und mit absolutem Alkohol behandelt, welcher das Harz-Kali daraus auflöst, mit Zurücklassung des anhängenden kohlensauren Kali. Nach dem Verdunsten des Alkohol bleibt es als neutral reagirende, in Wasser leicht lösliche Masse zurück. Die Verbindung des Harzes mit Natron kann auf dieselbe Weise dargestellt werden, und ist der Kaliverbindung sehr ähnlich, besitzt aber mehr einen messingähnlichen metallischen Glanz. Man erhält sie auch, wenn man die Auflösung der Kaliverbindung mit Kochsalz vermischt und abdampft, wobei Chlorkalium und Harz-Natron entstehen, welches anfangs in gelatinösen Flocken, später als zusammenhängende weiche Masse abgeschieden wird. Von Ammoniak wird das Harz mit tief hyacinthrother Farbe

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 45 S. 71.

gelöst, und aus dieser Lösung wird durch kohlensaures Ammoniak ein Niederschlag, wahrscheinlich von Harz-Ammoniak, abgeschieden. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie einen bräunlich-gelben, mit essigsaurem Bleioxyd einen gelblich-rothen, mit Barytsalzen einen ziegelrothen Niederschlag. Der Bleiniederschlag ist in Alkohol, der Barytniederschlag in Wasser etwas auflöslich. Durch Zinnoxydulsalze wird die Ammoniaklösung schön gelb, durch Kupfersalze mit grüner Farbe gefällt.

Nach dem Mittel zweier von Büchner ausgeführter Analysen enthält das Harz des Gummigutt, aus der Lösung in Ammoniak durch Säure abgeschieden und bei 100° getrocknet, 72,05 Kohlenstoff, 7,23 Wasserstoff und 20,72 Sauerstoff, was mit Analysen, welche Johnston[1]) anstellte, nahe übereinstimmt. Ob es ein ungemengter Körper oder ein Gemenge verschiedener ist, wurde nicht ermittelt, letzteres ist indess nach den von Büchner und von Johnston angestellten Analysen nicht unwahrscheinlich. Ersterer analysirte nämlich die mittelst der Lösung in Ammoniak dargestellte Silber-, Blei- und Barytverbindung des Harzes, und erhielt dabei Zahlen, welche nur mit der von ihm gemachten sehr unwahrscheinlichen Annahme in Einklang zu setzen sind, dass 1 At. des Harzes = $C_{60}H_{35}O_{12}$ sey, dass aber die Silberverbindung aus 1 At. Harz und 1 At. Silberoxyd, die Bleiverbindung aus 2 At. Harz und 5 At. Bleioxyd, und die Barytverbindung aus 4 At. Harz und 3 At. Baryt bestehe. Johnston, welcher auf gleiche Art dargestellte Verbindungen zum Theil ganz anders zusammengesetzt fand wie Büchner, leitet dagegen aus seinen Analysen die Formel $C_{40}H_{23}O_{9}$ ab, und entwickelt aufserdem eine Reihe von Formeln für die Verbindungen, welche füglich übergangen werden können.

Wird der bei der Ausziehung des Gummigutt mit Aether gebliebene, im Ansehen dem Kleber ähnliche Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht, so löst sich darin ein Theil desselben auf, und bleibt nach dem Verdunsten als ein klebriges, feuchtes, rothbraunes Extract zurück. In Wasser ist diese Materie, von welcher nicht ermittelt wurde, ob sie Stickstoff enthält, ebenfalls leicht löslich und bildet mit demselben, wie es scheint, eine etwas schleimige Flüssigkeit, wenigstens besitzt das durch Alkohol aus dem Gummigutt ausgezogene Harz noch die Eigenschaft, mit Wasser eine gelbe Emulsion zu bilden. Ihre Menge beträgt nach Büchner im besten siamischen Gummigutt nur 0,57, im ceylonischen Gummigutt dagegen 4,03 Proc.

Nach der Behandlung des Gummigutt mit Aether und Alkohol bleibt Gummi zurück, welches durch Auflösen in Wasser und Fällung und Waschen mit Alkohol leicht rein erhalten werden kann. Es besteht, nach Büchner, aus $C_{12}H_{10}O_{10}$, und stimmt im Verhalten zu Kupfersalzen und zu Salpetersäure mit arabischem Gummi überein. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt es sich in eine süfs schmeckende Substanz, welche nur als Syrup dargestellt wurde, und durch Hefe nicht in Gährung versetzt werden konnte. *Schn.*

Guyanaöl, ein farbloses ätherisches Oel, welches durch Einschnitte aus der Rinde eines in Guyana vorkommenden, zu den Lauri-

[1]) Phil. transact. 1839. Bd. II, S. 284.

neen gehörenden Baumes (*Ocotea, Litsea* oder *Percea*) hervorquillt. Es ist leichter, als Wasser, hat einen terpentinartigen Geruch und stechenden Geschmack, löst sich weder in Wasser noch in Säuren oder Alkalien, aber leicht in Alkohol und Aether. Campher und Harze werden leicht davon gelöst. *Str.*

Guyaquillit, ein fossiles Harz, welches in der Nähe von Guyaquil in Südamerika ein mächtiges Lager bildet. Seine Zusammensetzung entspricht, nach Johnston, der Formel: $C_{40}H_{26}O_6$ und es besteht demnach in 100 Thln. aus:

Kohlenstoff . . .	76,47
Wasserstoff . . .	8,26
Sauerstoff . . .	15,27.

Er ist amorph, undurchsichtig, von hellgelber Farbe, ohne harzigen Bruch, leicht zerreiblich und von 1,092 specif. Gewicht. Alkohol löst ihn leicht und mit gelber Farbe. Die Lösung hat einen intensiv bitteren Geschmack, und beim langsamen Verdunsten derselben schiefst das Harz in blassgelben Prismen daraus an. Bei 69°,5 kommt der Guyaquillit in Fluss, ist bei 100° vollkommen flüssig und erstarrt beim Erkalten zu einer zähen, halb durchscheinenden, auf dem Bruche harzartig glänzenden Masse. Durch stärkeres Erhitzen wird er zerstört. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit rothbrauner Farbe, durch Wasser scheint das Harz daraus wieder unverändert abgeschieden zu werden. Durch starke Salpetersäure wird er leicht zersetzt. Verdünnte Kalilauge und Ammoniak lösen ihn auf. In der weingeistigen Lösung desselben entsteht durch essigsaures Bleioxyd ein gelber, durch salpetersaures Silberoxyd nach einiger Zeit ein dunkeler Niederschlag. *Str.*

Gyps (*Chaux sulfatée — Gypsum*). Der natürlich vorkommende, wasserhaltige schwefelsaure Kalk, $CaO \cdot SO_3 + aq$. Seine chemischen Eigenschaften sind die des künstlich bereiteten Salzes von derselben Zusammensetzung. Vor dem Löthrohre auf Kohle reducirend behandelt, wird er in Schwefelcalcium umgewandelt, welches durch Befeuchten mit Wasser einen Geruch nach Schwefelwasserstoff verbreitet. Mit Soda gemengt schmilzt er weder auf Kohle noch auf Platinblech zur klaren Masse, wodurch er sich sowohl vom Schwerspath als vom Cölestin unterscheidet. — Die Krystallform des Gypses ist monoklinoedrisch (klinorhombisch); Säulenwinkel = 111°14′. In reinem Zustande ist er farblos, durchsichtig bis durchscheinend und von Glas- bis Perlmutterglanz. Er ritzt Talk und wird durch Kalkspath geritzt. Specif. Gew. 2,26—2,4. — Man unterscheidet folgende Arten des Gypses. 1) Gypsspath (Blätteriger Gyps, Marienglas, Frauenglas, Fraueneis, Selenit), worunter man sowohl den zu Krystallen ausgebildeten, als den blätterig krystallinischen Gyps versteht. Er tritt in den Gyps- und Steinsalz-Formationen verschiedener geologischer Perioden auf, ferner in der Braunkohlenformation, in Blasenräumen des Basaltes und verschiedener Laven. 2) Fasergyps (Federweifs), faserig krystallinischer Gyps. Seideglänzend und durchscheinend. Findet sich nicht selten zusammen mit dem erstgenannten. Ganz besonders häufig tritt er im Muschelkalk auf. Als neuere Bildung kommt er auf Erzgängen vor. 3) Schaumgyps (Gypsblüthe). Schuppig krystallinischer Gyps

zu lockeren Massen verbunden. Mit anderem Gyps in manchem Zechsteine u. s. w. 4) Körniger Gyps (*Gypse saccharoïde*). Von grob- oder feinkörnig krystallinischer Textur. Als eigenthümliche Gebirgsart der meisten geologischen Perioden. Nicht selten farbig. 5) Dichter Gyps (Gypsstein). Bildet dichte, durchscheinende Massen von splitterigem Bruch. Zuweilen schneeweifs; nicht selten mehr oder weniger gefärbt. Vorkommen das der vorhergehenden Art. 6) Erdiger Gyps (Gypserde, Mehlgyps, Gypsguhr). Findet sich stellenweise im Gypsgebirge und überhaupt mit anderem Gypse. Er ist ein Umbildungsproduct. — Nach der Ansicht mehrerer Geologen sind manche Gypse durch Einwirkung schwefelsaurer Dämpfe auf Kalkstein entstanden. — Die reinsten Varietäten des körnigen und dichten Gypses nennt man Alabaster. Sie werden zu Bildhauerarbeiten benutzt. Aus dem Fasergypse fertigt man Schmucksachen an. Der gepulverte Gypsspath dient als Polirmittel für Silber, Edelsteine, Perlen u. s. w. Man benutzt den Gyps ferner zur Porzellan-Manufactur, zur Bereitung verschiedener Glasuren und Emails und als Düngemittel. Seine wichtigste Anwendung findet derselbe als gebrannter Gyps (s. d.)

Th. S.

Gyps, gebrannter (Sparkalk — *Gypse cuit*, *Plâtre* (*de Paris*) — *Plaster of Paris, boiled Plaster*). Der durch Erhitzen seines Wassergehaltes beraubte Gyps. Es wird hierzu eine Temperatur von kaum 120° C. erfordert. Das Gypsbrennen im Grofsen geschieht in Haufen, Meilern oder Backöfen und ist eine sehr einfache Operation, bei welcher es nur darauf ankommt, den Gyps einer über 120° C. liegenden, aber nicht so hohen Temperatur auszusetzen, dass er dadurch in angehende Schmelzung oder Sinterung geräth. Der gebrannte Gyps wird zu feinem Pulver gemahlen und hat nun die Eigenschaft erlangt, mit der richtigen Quantität Wasser (etwa 2 Maafstheile Gypspulver und 1 Maafstheil Wasser) gemengt, dieses chemisch zu binden und damit in kurzer Zeit zu einer compakten Masse zu erhärten, welche aus einem Aggregate kleiner Krystalle des wasserhaltigen schwefelsauren Kalkes besteht. Im Kleinen wird das Gypsbrennnn (oder Gypskochen) am Besten auf die Weise ausgeführt, dass man den feingepulverten Gyps in einem Kessel erhitzt. Er geräth hierbei durch das Entweichen seines Wassers in eine kochende Bewegung; sobald diese sich einstellt, ist der Gyps gaar. Auf jener Eigenschaft des gebrannten Gypses, mit Wasser zu erhärten, beruht seine Hauptanwendung zu Gypsmörtel, Gypsmarmor (Stuck) und zum Gypsguss (Abgiefsen von Statuen, architectonischen Verzierungen, Medaillen, Modellen u. s. w.). Der Gypsmörtel und die zum Gypsguss dienende Masse bestehen nur aus gebranntem Gyps und Wasser, der Stuck wird dagegen aus gebranntem Gyps und Leimwasser gefertigt und gewöhnlich durch verschiedene Pigmente gefärbt. Auch der gebrannte Gyps wird als Düngmittel benutzt. *Th. S.*

H.

Haare. Die Haare, welche die Epidermis der Säugethiere bedecken und aus derselben entspringen, sind wie diese ohne Gefäſse und Nerven, und zeigen in der chemischen Zusammensetzung viele Uebereinstimmung mit dem hornigen Gewebe, welches fast identisch ist mit dem der Epidermis, den Federn und den übrigen verdickten Fortsetzungen der Oberhaut, wie z. B. der Klauen und Nägel. Die mikroskopische Untersuchung zeigt, dass das Haar aus verschiedenen Geweben besteht, die vielleicht auch eine verschiedene Zusammensetzung haben, nämlich aus einer inneren und einer bedeckenden Schicht. Die letztere scheint vorzugsweise das Fett einzuschlieſsen, welches zu der Weichheit und Biegsamkeit der Haupthaare so viel beiträgt. Dieses Fett, welches in ganz ähnlicher Beschaffenheit auf der Wolle der Schaafe vorkommt, ist hier besonders von Chevreul untersucht worden [1]). Es bleibt auf der Wolle zurück, wenn diese mit Wasser ausgezogen ist, und kann daraus durch Behandlung mit Alkohol gewonnen werden. v. Laer hat gefunden, dass aus den Haaren durch Aether und Alkohol Margarin, Elain, freie Margarinsäure neben einigen Extractivstoffen ausgezogen werden. Diese Fettarten sind aber nicht genauer untersucht worden, so dass es möglich ist, sie seyen identisch mit dem von Chevreul aus der Wolle abgeschiedenen, die dieser für eigenthümliche Verbindungen erkannte, und deshalb Stearerin und Elaërin (von ἔρια, die Wolle) nannte. Vauquelin hielt dieses Fett für die Hauptursache der Farbe der Haare, und meinte, dass das der schwarzen Haare eine bedeutende Menge sie färbenden Eisens enthielte. Nach Vauquelin lässt sich aus den rothen Haaren ein dunkelrothes, aus braunen ein graugrünes Fett erhalten, was jedoch v. Laer nicht gelang. Im gealterten Haare wird das Fett farblos, und das Haar selbst silberglänzend. Die Ursache des Erbleichens ist nicht mit Vauquelin in einer Ausdünstung der Haut zu suchen, da die Haare von der Spitze aus weiſs werden, und bei mehreren Thieren (Mäusen), selbst zuweilen bei Menschen, abwechselnd weiſs und gefärbt erscheinen. Auch erbleichen mitten unter schwarzen Haaren einzelne ganz vollkommen.

Bei der chemischen Analyse hat man bisher versäumt, die verschiedenen Gewebe, welche das Haar bilden, von einander zu trennen; Scheerer und v. Laer haben das durch Aether und Alkohol erschöpfte Haar bei + 120° C. getrocknet und analysirt. Beide stimmen sehr nahe mit einander überein. v. Laer fand (C = 75,12)

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. XXII. 227. XXVII. 57.

C	49,78
H	6,36
N	17,14
O, S	26,72.
	100,00.

Die Menge der Asche ist dabei in Abrechnung gebracht; die des Schwefels ist im Mittel 5 %. Van Laer fand bei den verschieden gefärbten Haaren folgenden Schwefelgehalt: Braune Haare 4,98—5,44 %; schwarze Haare 4,85 — 5,22; rothe Haare 5,02; graue Haare 4,63 — 4,95. Aufserdem scheinen sie eine kleine Menge Phosphor zu enthalten.

Kocht man die Haare bei einer hohen Temperatur im Papin'schen Topfe, so bildet sich eine klebrige Masse, gefärbtes Oel scheidet sich aus, und die farblose Flüssigkeit riecht nach Schwefelwasserstoff. Hierdurch bemerkte Vauquelin den Schwefelgehalt der Haare. Die Lösung enthält keinen Leim; jedoch wird sie durch Chlor, Bleiessig, Gerbsäure und concentrirte Säuren gefällt, ebenso wie eine auf gleiche Weise aus Horn erhaltene Flüssigkeit. Kocht man Haare lange Zeit bei 100°, so erhält man eine ähnliche, nur nicht so concentrirte Lösung, das Haar wird spröde und brüchig. Als v. Laer diese ausgekochten Haare dreimal 16 Stunden bei 8½ Atmosphäre Druck kochte, hatten sie ihre Form noch beibehalten, waren jedoch dünner geworden, während eine hellrothe Lösung entstanden war, welche graue, abgeriebene Partikelchen enthielt, und nicht zu fester Consistenz gebracht werden konnte. Diese Lösung hat entschieden andere Reactionen, wie eine auf gleiche Weise aus Eiweifs erhaltene.

Auf der Gegenwart des Schwefels beruhen die meisten üblichen Mittel, die Haare zu schwärzen. Ein gewöhnliches Mittel ist salpetersaures Silberoxyd, welches man, um die gleichzeitige Schwärzung der Haut zu vermeiden, mit Kalkhydrat und Fett zu einer Pomade anreibt; mit Blei schwärzt man es am einfachsten durch längern Gebrauch eines Bleikamms. Schneller wirksam, wenn gleich umständlicher, ist ein Gemenge von 1 Th. Mennige, 4 Th. Kalkerdehydrat mit einer sehr schwachen Lösung doppelt kohlensauren Kali's. Das damit bestrichene Haar wird mit einer Wachstaffetkappe bedeckt. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wird von dem mit der Kalkerde eingedrungenen Bleioxyd aufgenommen. Am tiefsten färbt das Haar, aber auch die Haut, eine Lösung von Pyrogallussäure.

Aufser jenen Oelen ziehen Alkohol und Wasser die durch die Ausdünstung sich abgesetzten Stoffe aus den Haaren, nebst einigen Salzen, Extractivstoffe, die denen des Fleisches ähnlich sind, und, nach Berzelius, milchsaures Ammoniak.

Bei Zutritt der Luft erhitzt, schmilzt das Haar, indem es sich stark aufbläht, sich kräuselt und endlich entzündet. Es stöfst einen widrigen, charakteristischen Geruch dabei aus, und hinterlässt eine schwer verbrennliche, stickstoffreiche aufgequollene Kohle. Bei abgehaltener Luft liefert es ¼ seines Gewichts an wässeriger und öliger Flüssigkeit, die mit Schwefel- und Cyanammonium überladen ist, neben den gewöhnlichen flüssigen und gasförmigen Destillationsproducten thierischer Stoffe; sodann etwa ¼ seines Gewichts an Kohle. Aeschert man diese ein, so bleibt eine weifse oder röthliche Asche, welche nach Vauque-

lin $1\frac{1}{2}$% beträgt; v. Laer fand die Aschenmengen der verschiedenen Haare folgendermafsen:

	Asche in Proc.	Lösl. Stoffe.	Eisenoxyd.	Erdsalze.
Braunes Haar	0,54	0,17	0,058	0,312
	1,10	0,51	0,390	0,200
	0,32	—	—	—
Schwarzes Haar	1,02	0,29	0,214	0,516
	1,15	—	—	—
Rothes Haar	1,30	0,93	0,170	0,200
	0,54	0,27	0,270	0,000
Graues Haar	1,00	0,27	0,231	0,528
	0,75	—	—	—

Vauquelin fand, dass die Asche namentlich aus Chlornatrium und Kalksalzen der Kohlensäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure bestehe, dabei auch viel Kieselsäure enthalte; diese sey mehr in den gefärbten als den weifsen Haaren enthalten, welche dagegen viel phosphorsaure Magnesia enthalten. In den schwarzen herrsche das Eisenoxyd vor, welches, mit Schwefel verbunden, diese färbe; in den weifsen verschwinde dasselbe. Mit v. Laer's Beobachtung stimmt dies nicht. Kupferarbeiter, wie auch die Einwohner von Fahlun, haben oft grünlich gefärbtes Haar; ihre Asche enthält Kupferoxyd. Die Asche der Pferdehaare ist sehr bedeutend. Nach Fourcroy und Vauquelin 12 % phosphorsaure Kalkerde, wogegen der Huf nur 4 % enthält [1]. Die Kieselsäure beschränkt sich nicht auf das Haar: sie erscheint in den Federn, Horn und dem Schildpatt. Henneberg hat sie im Blute der Hühner nachgewiesen [2], Millon im menschlichen Blute [3]. Gorup-Besanez hat die Verbreitung der Kieselsäure im Thierreich namentlich untersucht, und sie am häufigsten angetroffen bei Thieren, welche eine Körnernahrung haben [4]. Chlor und Chlorwasser wirken ziemlich langsam auf das Haar ein; nach mehrtägiger Wirkung auf das vom Fett und andern ausziehbaren Stoffen befreite Haar zerstört das Chlorwasser langsam seine Farbe, ohne seine Form anzugreifen; Wärme unterstützt sehr diese Wirkung, die abfiltrirte Flüssigkeit hält wenig organische Substanz und Salmiak. Das ungelöste Haar ist farblos, riecht lange nach chloriger Säure, und besitzt die Zusammensetzung des chlorigsauren Proteïn von Mulder. v. Laer fand, dass bei der Lösung der Substanz in Ammoniak sich Stickstoff entwickele; die Flüssigkeit enthält dann Salmiak, der durch Alkohol gelöst werden kann. Die organische Substanz bleibt dann chlorfrei zurück, und hat die Zusammensetzung von Mulder's Trioxyproteïn, bis auf 1 Aeq. Wasser [5]. Gegen Alkalien verhält sich das Haar ähnlich wie Horn, ohne sich jedoch darin bis zur Knetbarkeit zu erweichen. Durch Kali kann man eine dem Proteïn sehr ähnliche Substanz aus dem Haare ausziehen und durch Schwefelsäure fällen. Auf der Auflöslichkeit in Alkalien beruht das Haarvertilgungsmittel, das Rhusma, welches aus 1 Thl. Auripigment und 9 Thle. Kalkerdehydrat besteht. Mit demselben Effect wendet man Calciumsulphhydrat an. *Md.*

[1] Scheerer's Journ. 2. 447.
[2] Liebig's Annal. LXI. 255.
[3] Journ. f. prakt. Chem. XLIII. 389.
[4] Liebig's Annal. LXI. 46. LXVI. 321.
[5] v. Laer, Liebig's Annal. XLV. 147.

Haarkies (*Nickel sulfuré. — Sulphuret of Nickel*). Von der einfachen Zusammensetzung NiS; zuweilen mit etwas Schwefelkupfer und Schwefeleisen, wahrscheinlich von beigemengtem Kupferkies herrührend. Concentrirte Salpetersäure greift das Mineral nur wenig an; Königswasser löst es vollständig. Vor dem Löthrohre lassen sich seine beiden wesentlichen Bestandtheile leicht nachweisen. In einer offenen Glasröhre geröstet, entwickelt es schweflige Säure. Das gut abgeröstete Pulver verhält sich zu Borax und Phosphorsalz wie Nickeloxyd; zuweilen zeigt sich hierbei zugleich eine schwache Kobaltreaction. — Von messinggelber oder speisgelber Farbe, zuweilen verschiedenfarbig angelaufen. Metallisch glänzend. Härte zwischen Kalkspath und Flussspath. Spec. Gew. = 5,26—5,28. Bildet nadel- oder zart haarförmige Krystalle, gewöhnlich zu Büscheln gruppirt oder zu verworrenen Geweben zusammengewachsen. — Findet sich zu Andreasberg im Harz, Johann-Georgenstadt in Sachsen, Joachimsthal und Przibram in Böhmen u. s. w. — Klaproth war der erste, welcher dieses Mineral näher untersuchte. Er hielt es für gediegen Nickel, mit etwas Arsenik verunreinigt. Berzelius wies nach, dass dasselbe einen beträchtlichen Gehalt an Schwefel besitze, und durch Arfvedson's Analyse wurde seine Zusammensetzung vollständig ermittelt. *Th. S.*

Haarröhrchenkraft s. Capillarität. Bd. II. S. 73.

Haarsalz s. Federalaun.

Hämacyanin. Sanson [1]) beschrieb einen kleinen Farbstoff, welcher im gesunden Blute vorkommen soll, nach ihm aber von Niemanden wieder beobachtet wurde. Man soll, um denselben darzustellen, das Blut mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällen, den Niederschlag zur Trockene bringen und darauf mit Alkohol von 0,80 ausziehen, der sich damit blau färbt. Die ersten spirituösen Auszüge setzen Fett ab und trüben sich beim Erkalten, spätere bleiben klar; aus ihnen kann man den Farbstoff rein erhalten, wenn man den Rückstand mit Wasser, darauf mit Aether und endlich mit Alkohol extrahirt. Der blaue Farbstoff ist in Wasser und Aether unlöslich, von kochendem Alkohol wird er aufgenommen, scheidet sich aber beim Erkalten wieder ab. Von concentrirten Säuren mit Ausnahme der Schwefelsäure wird er nicht zersetzt. Durch Ammoniak wird die Lösung grün, Chlor entfärbt sie; die entfärbte saure Flüssigkeit enthält kein Eisen. *F.*

Hämaphaeïn (brauner Blutfarbstoff), ein noch ungenügend erkanntes Pigment, welches nach Sanson und Simon dem Blutserum die gelbe Farbe ertheilt. Simon erhielt es aus dem nach Lecanu's Methode dargestellten Hämatin, nachdem dieses aus seiner sauren alkoholischen Lösung durch Uebersättigen mit Ammoniak und Verdunsten zur Trockene dargestellt worden war, durch Kochen mit Aether, Wasser und Alkohol. Die intensiv gelb gefärbten Lösungen enthalten aufser dem Hämaphaeïn noch Fett, Extractivstoffe und Salze, welche sich nicht vollkommen abscheiden lassen. Sanson fand in der durch Chlor entfärbten Auflösuug kein Eisen. *F.*

---

[1]) Journ. de Pharm. Jahrg. 1835. S. 420

Hämateïn. Eigenthümlicher organischer Körper, Zersetzungsproduct des Hämatoxylin. Entdeckt von Erdmann [1]). Formel: $C_{40}H_{15}O_{16}$ oder $C_{40}H_{14}O_{15} + HO$.

Das Hämateïn bildet sich, wenn Hämatoxylin der gleichzeitigen Einwirkung von Sauerstoff oder Luft und einer starken Base ausgesetzt ist. 1 At. Hämatoxylin $= C_{40}H_{17}O_{15}$ nimmt hierbei 3 At. Sauerstoff auf und bildet damit 1 At. Hämateïn, welches mit der Basis in Verbindung tritt, und 2 At. Wasser. Zur Darstellung des Hämateïns bedient man sich als Base des Ammoniaks; man löst Hämatoxylin in wässerigem Ammoniak auf, und lässt diese Lösung in einer leicht bedeckten Schaale unter öfterem Umrühren einige Tage an der Luft stehen, bis sie eine dunkelkirschrothe Farbe angenommen hat und in dickeren Schichten ganz undurchsichtig ist. Sie muss dabei beständig nach Ammoniak riechen, dieses daher von Zeit zu Zeit in kleinen Antheilen zugesetzt werden, weil bei mangelndem Ammoniak Hämatoxylin sich ausscheiden würde. Anderseits darf auch nicht zu viel Ammoniak auf ein Mal hinzugefügt werden, weil dann das entstandene Hämateïn sich weiter verändert und die Flüssigkeit eine braune Farbe annimmt. Nach Eintritt der richtigen tief schwarzrothen Farbe der Flüssigkeit vermischt man dieselbe bis zur schwach sauren Reaction mit Essigsäure; das Hämateïn wird dadurch als brauner Niederschlag ausgeschieden, den man auf einem Filter sammelt, mit Wasser wäscht und trocknet.

Das Hämateïn erscheint im frisch gefällten Zustande als ein aufgequollener Niederschlag von rothbrauner Farbe, ähnlich dem Eisenoxydhydrat. Beim Trocknen wird es dunkelgrün, metallisch glänzend, in dünnen Schichten roth durchscheinend. Auf dem Strich und beim Zerreiben erscheint die grüne Masse jedoch rothbraun, und giebt ein Pulver von um so reinerer rother Farbe, je feiner es zerrieben wird. In kaltem Wasser ist das Hämateïn nur langsam löslich, leichter in siedendem, ohne sich beim Erkalten wieder auszuscheiden. Die Lösung hat eine gelbbraune Farbe. Dampft man sie schnell ab, so bildet das sich abscheidende Hämateïn an der Oberfläche metallisch glänzende schmutzig grüne Blättchen, die beim Umrühren untersinken, und durch neue ersetzt werden. Wird die Lösung bis auf ein kleines Volum abgedampft, so wird beim Erkalten das Hämateïn entweder in krystallinischen rothbraunen Körnern ausgeschieden, oder die Flüssigkeit erstarrt zu einer rothbraunen Gallerte, in der sich beim Zerrühren in Wasser kleine schimmernde krystallinische Blättchen wahrnehmen lassen, die unter dem Mikroskop als durchsichtige abgerundete röthliche Schuppen erscheinen. In Alkohol ist das Hämateïn mit rothbrauner Farbe löslich, von Aether wird es in geringer Menge mit bernsteingelber Farbe aufgelöst. In Kali löst es sich mit purpurrother Farbe, die in beiden Fällen an der Luft bald in Braun übergeht, indem das Hämateïn sich zersetzt. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe gelöst, die beim Vermischen mit Wasser in Gelb übergeht. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit hellbrauner Farbe gelöst und durch Wasser als hellbraunes Pulver gröfstentheils wieder gefällt. Durch Schwefelwasserstoff wird die Farbe seiner Auflösung heller, so dass anscheinend eine Umwandlung in Hämatoxylin stattfindet. Nach Erdmann ist

---

[1]) Journ. f. pract. Chem. Bd. XXVI. S. 207.

dies jedoch nicht der Fall, sondern die Flüssigkeit nimmt, bei abgehaltener Luft verdunstet, die rothe Farbe wieder an und giebt unverändertes Hämateïn, so dass der Schwefelwasserstoff nach Art einer schwachen Säure bloſs die Farbe zu modificiren scheint. Durch Zink und Salzsäure scheint dagegen eine Umwandlung in Hämatoxylin einzutreten. Das Hämateïn ist nicht flüchtig und lässt beim Erhitzen eine sehr voluminöse Kohle als Rückstand.

Das Hämateïn vereinigt sich leicht mit Salzbasen und bildet mit denselben Verbindungen von zum Theil sehr schöner blauer, violetter oder rother Farbe. In diesen Verbindungen wird es indess unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft sehr rasch zersetzt, und in eine braune, humusähnliche Substanz übergeführt, weshalb es sehr schwierig ist, dieselben rein zu erhalten (vergl. auch den Art. Hämatoxylin). In Kali löst es sich mit blauer Farbe, die an der Luft bald in Roth und dann in Braun übergeht. In Ammoniak löst es sich mit prächtiger Purpurfarbe, die bei Luftzutritt ebenfalls bald braun wird. Die Ammoniak-Verbindung, das Hämateïn-Ammoniak, ist bis jetzt die einzige, welche im reinen Zustande dargestellt und analysirt wurde. Man stellt sie am besten direct aus dem Hämatoxylin dar, indem man dasselbe auf angegebene Art bei Zutritt der Luft mit Ammoniak behandelt, bis die Flüssigkeit eine tief schwarzrothe Farbe angenommen hat. Beim Stehen scheidet sich dann das Hämateïn-Ammoniak in blauschwarzen, körnigen Krystallen daraus ab, die man sogleich von der Flüssigkeit trennt, durch wiederholtes Pressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreit und dann bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure trocknet, weil sie, so lange sie feucht sind, leicht einen Antheil Ammoniak verlieren. Dies findet auch mit dem noch in der Mutterlauge gelösten Salz Statt, so dass durch Verdunsten desselben, selbst ohne Erwärmung, fast nur ammoniakfreies Hämateïn erhalten wird, und man daher, wenn man dieses auch als Ammoniakverbindung gewinnen will, sie fortwährend ammoniakalisch erhalten muss. Das Hämateïn-Ammoniak bildet kleine, violettschwarze Körner, die unter dem Mikroskop als durchsichtige, violette, vierseitige Prismen erscheinen. In Wasser ist es leicht mit intensiver Purpurfarbe löslich, mit Alkohol bildet es eine braunrothe Lösung, die aber durch Zusatz von Wasser purpurroth wird. Durch Erhitzen bis 100^0 verliert es Ammoniak und Wasser, und lässt fast ammoniakfreies Hämateïn zurück. Bei gewöhnlicher Temperatur verliert das Salz, wenn es trocken ist, kein Ammoniak, aus dem noch feuchten verdunstet jedoch leicht ein Theil desselben mit dem Wasser. Nach der Analyse von Erdmann ist es nach der Formel $C_{40}H_{14}O_{15} + 2\,NH_4O$ zusammengesetzt. — Die wässerige Lösung des Hämateïn-Ammoniaks bildet mit verschiedenen Metallsalzen Niederschläge von unlöslichen Hämateïnverbindungen. Essigsaures Bleioxyd giebt auf diese Art einen dunkelblauen, schwefelsaures Kupferoxyd einen blauvioletten, Zinnchlorür und Wismuthsalze einen violetten, Eisenalaun einen schwarzen Niederschlag. Chlorbaryum giebt eine dunkel purpurrothe Fällung, die an der Luft schmutzig braun wird. Beim Vermischen mit salpetersaurem Silberoxyd wird Silber reducirt. Der braune Bleiniederschlag ist ein basisches Salz und besitzt keine constante Zusammensetzung. Beim Auswaschen erleidet er, ebenso wie der aus Hämatoxylin mit Bleilösung erzeugte Niederschlag, eine fortwährende Veränderung, wobei das Waschwasser eine bräunliche Farbe annimmt.

Dabei entsteht keine Kohlensäure, die in dem Niederschlag enthaltene organische Substanz wird aber ärmer an Wasserstoff. *Schn.*

Hämateïn-Ammoniak s. Hämateïn.

Hämatin I. s. Hämatoxylin.

Hämatinsalpetersäure. Mit diesem Namen hat Wöhler eine Säure bezeichnet, welche aus der sogenannten Picrinsalpetersäure (Trinitrophenylsäure) durch Behandlung mit schwefelsaurem Eisenoxydul entsteht, da die Auflösungen ihrer Salze eine blutrothe Farbe besitzen. S. Trinitrophenylsäure, Verwandlungen derselben, unter Phenylsäure. *H. K.*

Hämatogenete, Blutbilder. Wir begreifen unter diesem Namen die Gruppe der eiweifsartigen Verbindungen der früher sogen. Proteïnstoffe, vergl. Art. Blutbilder im Supplemente.

Hämatoglobulin, vergl. Blut.

Hämatin II. und

Hämatosin s. Blut.

Hämatoxylin, (*Haematin, Hématine* nach Chevreul). Eigenthümlicher krystallisirbarer organischer Körper, enthalten im Campeche- oder Blauholz (*Haematoxylon Campechianum*). Entdeckt von Chevreul, näher untersucht von Erdmann [1]). Formel des wasserfreien Hämatoxylins: $C_{40}H_{17}O_{15}$. Das krystallisirte enthält 8 oder 3 At. Wasser (Erdmann).

Nach Chevreul wird das Hämatoxylin dargestellt, indem man das geraspelte Holz bei 50⁰ bis 55⁰ mit Wasser auszieht, den Auszug zur Trockne verdampft, und den Rückstand mit starkem Alkohol behandelt, welcher das Hämatoxylin daraus auflöst, mit Zurücklassung eines braunen Absatzes. Die weingeistige Lösung wird destillirt, bis der gröfste Theil des Alkohols entfernt ist, der Rückstand hierauf mit etwas Wasser vermischt, und diese Mischung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Hämatoxylin sich allmälig in Krystallen ausscheidet. Es wird durch Waschen mit etwas Alkohol gereinigt. Die Mutterlauge, welche durch Verdunsten noch mehr Krystalle giebt, wird zuletzt eingetrocknet, und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen, welches dann durch Verdunstung noch einen Antheil Hämatoxylin liefert, während eine braune Materie ungelöst bleibt, die eine Verbindung von Hämatoxylin mit Absatzmaterie zu seyn scheint. Nach Erdmann bedient man sich zur Ausziehung des Hämatoxylins aus dem wässerigen Extract statt Alkohol besser des Aethers, weil dieser ein leichter zu reinigendes Product giebt. Um das Ausziehen des Holzes und das Verdampfen des Auszuges zu umgehen, wendet man zweckmäfsig das im Handel vorkommende Blauholzextract an. Dieses wird gepulvert, zur Verhinderung des Zusammenbackens mit Quarzsand gemengt, und das Gemenge mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Aether unter öfterem Umschütteln mehrere Tage zusammengestellt. Der braungelbe Aetherauszug wird dann klar abgegossen, und der Aether davon abde-

[1]) Journ. f. pract. Chem. Bd. XXVI. S. 193.

stillirt, bis der Rückstand fast syrupartig ist, worauf man denselben mit etwas Wasser vermischt und in einer lose bedeckten Schaale stehen lässt. Bei richtig getroffenem Wasserzusatz schiefst das Hämatoxylin im Verlaufe einiger Tage in Krystallen an, die man durch Waschen mit kaltem Wasser und Auspressen zwischen Fliefspapier von der braunen Mutterlauge befreit. Letztere liefert durch Verdunsten noch mehr Krystalle und aus dem ein Mal ausgezogenen Extract kann durch nochmalige Behandlung mit Aether noch eine der ersten ziemlich gleiche Menge von krystallisirtem Hämatoxylin gewonnen werden. 2 Pfund Blauholzextract lieferten durch Ausziehen mit 10 Pfund Aether 3 bis 4 Unzen Hämatoxylin.

Das reine Hämatoxylin bildet nach Erdmann durchsichtige und stark glänzende, nadelförmige Krystalle, die von einigen Linien Länge erhalten werden können. Ihre Farbe ist, je nach ihrer Gröfse, strohgelb bis honiggelb, ohne alle Beimischung von Roth. Durch Zerreiben geben sie ein weifses oder blafsgelbes Pulver. Ihre Form ist nach Wolf die einer rechtwinkligen Säule, mit verschiedenen gegen die Achse geneigten Endflächen, welche es wahrscheinlich machen, dass die Krystalle dem 2- und 1 gliedrigen System angehören. Sie enthalten 8 At. oder 16,03 Proc. Krystallwasser, welches sie in trockener Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil verlieren, wobei sie undurchsichtig und trübe werden. Bei 100^0 bis 120^0 wird das Wasser vollständig ausgetrieben. Wird das Hämatoxylin rasch auf 100^0 erwärmt, so schmilzt es dabei zuerst in seinem Krystallwasser. Aufser diesen Krystallen mit 8 At. Wasser, welche man gewöhnlich erhält, kann das Hämatoxylin noch andere bilden, in denen der Wassergehalt 3 At. oder 6,6 Proc. beträgt. Man erhält dieselben, indem man Hämatoxylin bei Siedhitze in Wasser bis zur Sättigung auflöst, und diese Lösung in einer verkorkten Flasche stehen lässt. Es scheidet sich dann erst nach längerer Zeit wieder aus, und bildet hellgelbe körnige Krystalle von nicht bestimmbarer Form, die zu harten Krusten vereinigt sind, und von den Krystallen mit 8 At. Wasser sich auch dadurch unterscheiden, dass sie in trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht verwittern.

Das Hämatoxylin besitzt nach Erdmann einen intensiv süfsholzartigen, durchaus nicht bitteren oder adstringirenden Geschmack, wie ihn Chevreul gefunden hat, dessen Angabe wohl durch die Unreinheit seines Präparats sich erklärt. Es wird von kaltem Wasser nur langsam und in geringer Menge aufgelöst, die gesättigte Auflösung hat eine blafs strohgelbe Farbe. In der Siedhitze löst es sich sehr reichlich mit gelber Farbe auf, und beim Erkalten krystallisirt es aus der Auflösung, je nach der Concentration, mit 8 oder mit 3 At. Wasser. In Alkohol und Aether ist das Hämatoxylin ebenfalls auflöslich, und in ersterem leichter wie in letzterem. Aus der mit Wasser vermischten Aetherlösung krystallisirt es bei freiwilligem Verdunsten; die Lösung in wasserfreiem Aether hinterlässt es dagegen als eine amorphe, gummiähnliche Masse. Das Hämatoxylin ist nicht flüchtig; beim Erhitzen zersetzt es sich unter Zurücklassung vieler Kohle, ohne Bildung eines Sublimats. Eine eigenthümliche Veränderung erleidet es durch das Licht. Es wird nämlich, wenn es im festen Zustande dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, an der demselben zugekehrten Seite roth gefärbt, und diese Färbung, welche mit keiner merklichen Veränderung der Zusammensetzung verbunden ist, erfolgt sowohl in der Luft in einer zugeschmolzenen

Röhre, wie im luftleeren Raum. Bei den Krystallen mit 3 At. Wasser tritt sie weit rascher ein, wie bei denen, welche 8 At. Wasser enthalten. Verdünnte Säuren zeigen auf das Hämatoxylin eine gewisse Einwirkung, indem sie im Allgemeinen seine Lösung intensiver gelb oder rothgelb färben. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit rothbrauner Farbe auf, dem Anscheine nach ohne Zersetzung. Salzsäure färbt es purpurroth, die Lösung giebt aber durch Verdampfen unverändertes Hämatoxylin. Verdünnte Salpetersäure röthet seine Lösung, concentrirte zerstört es schon in der Kälte mit heftigem Aufbrausen und unter Bildung von Oxalsäure. Durch Chromsäure wird das Hämatoxylin mit heftigem Aufbrausen zersetzt und zu einer braunen Flüssigkeit aufgelöst. Chlor, in seine Lösung geleitet, zersetzt es ebenfalls, und bildet eine braune Flüssigkeit, die beim Abdampfen schwarze häutige Massen absetzt. Mit einer Auflösung von Hausenblase giebt das Hämatoxylin einen schwachen weifslichen Niederschlag, der beim Erhitzen sich auflöst.

Das Hämatoxylin besitzt grofse Neigung, sich mit Salzbasen zu verbinden, und bildet mit denselben, wenigstens mit den ungefärbten, farblose Verbindungen, die aber an der Luft sich rasch verändern und unter Sauerstoffaufnahme in rothe oder blaue Körper übergehen, wobei in manchen Fällen der Oxydationsprocess stehen bleibt, während in anderen diese Stoffe sich noch weiter veränderen, und das Hämatoxylin dadurch zuletzt in eine braune, in Wasser lösliche, den Modersubstanzen ähnliche Masse umgewandelt wird. Aus diesem Grunde gelang es auch nicht, das Atomgewicht des Hämatoxylins durch Verbindung mit einer Base zu controliren, und es ist daher nicht ermittelt, ob das vom Krystallwasser befreite Hämatoxylin noch durch Basen abscheidbares Wasser enthält. Kali, der Auflösung des Hämatoxylins hinzugefügt, bewirkt sogleich eine veilchenblaue Färbung; geschieht die Mischung bei möglichstem Abschluss der Luft, z. B. in einer Glocke über Quecksilber, so ist diese Färbung sehr hell, und bei gänzlich abgehaltenem Sauerstoffzutritt würde wahrscheinlich gar keine Färbung eintreten. An der Luft verwandelt sich die blaue Farbe der Mischung allmälig erst in Purpurroth, dann in Braungelb und zuletzt in ein schmutziges Braun, wobei mit grofser Lebhaftigkeit Sauerstoff absorbirt wird. Dabei scheint keine Kohlensäure zu entstehen und das braune Endproduct wird durch Säuren nicht gefällt. Barytwasser giebt mit der Lösung des Hämatoxylins in luftfreiem Wasser im ersten Augenblick einen weifsen oder blafsblauen Niederschlag, der aber an der Luft bald dunkelblau und darauf braunroth wird. Der braunroth gewordene Niederschlag giebt durch Zersetzung mit Schwefelsäure, wobei sich keine Kohlensäure entwickelt, eine braunrothe Flüssigkeit. Kalk und andere Erden bedingen ähnliche Veränderungen, und es nehmen daher, wenn man zum Filtriren der Hämatoxylinlösung ein mit solchen basischen Stoffen imprägnirtes Papier anwendet, die ersten Portionen der durchlaufenden Flüssigkeit eine dunkele Färbung an. Sehr interessant, insofern der chemische Vorgang dabei vollständig aufgeklärt wurde, ist die Umwandlung des Hämatoxylins unter dem gleichzeitigen Einfluss von Sauerstoff und Ammoniak. Bringt man Hämatoxylin mit wässerigem Ammoniak zusammen, so löst es sich darin auf, und die Lösung nimmt, selbst wenn die Mischung in einer Glocke über Quecksilber geschieht, sofort eine rosenrothe oder hell purpurrothe Farbe an. In diesem Zustande mit einer Säure vermischt, färbt sie sich gelb, ohne Bil-

dung eines Niederschlages, und beim Verdunsten im luftleeren Raume über Schwefelsäure giebt sie Krystalle von unverändertem Hämatoxylin, mit Zurücklassung einer tief rothen Mutterlauge. Ueberlässt man sie dagegen der Einwirkung der Luft, so färbt sie sich alsbald unter Sauerstoffaufnahme erst prachtvoll purpurroth, und dann immer dunkler, bis sie zuletzt schwarzroth und fast ganz undurchsichtig wird. Je mehr freies Ammoniak die Flüssigkeit enthält, desto rascher erleidet sie diese Veränderung. Aus dem Hämatoxylin entsteht hierbei dadurch, dass ein Theil des in ihm enthaltenen Wasserstoffs sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbindet, ein neuer Körper, den Erdmann Hämateïn genannt hat (s. d. Art.), und der in der rothen Flüssigkeit in Verbindung mit Ammoniak (s. d. Art. Hämateïn) enthalten ist. Es ist so gut wie gewiss, dass bei Anwendung anderer Basen aus dem Hämatoxylin derselbe Körper entsteht, und dass derselbe in Vereinigung mit den Basen die blauen oder purpurrothen Verbindungen bildet, in diesen aber rasch eine weitere Veränderung erleidet. In einer Luft, welche freies oder kohlensaures Ammoniak enthält, erleidet sowohl das feste wie das aufgelöste Hämatoxylin dieselbe Veränderung, und der geringste Ammoniakgehalt der Luft reicht hin, dasselbe roth zu färben, so dass, nach Erdmann, das Hämatoxylin das empfindlichste Reagens auf Ammoniak bildet, und man alle Arbeiten mit demselben, um seine Zersetzung zu vermeiden, in einer möglichst ammoniakfreien Luft vornehmen muss. Eine roth gefärbte Hämatoxylinlösung lässt sich übrigens durch Schwefelwasserstoff wieder entfärben, und giebt dann beim Verdunsten wieder unverändertes Hämatoxylin, während das aus einer gerötheten Lösung krystallisirte rothgelb oder braungelb ist. Bleioxyd färbt sich mit der Lösung des Hämatoxylins zuerst blau, bei längerem Stehen grau, indem Blei reducirt wird. Quecksilberoxyd wird beim Erwärmen mit Hämatoxylinlösung schwarz. Aus salpetersaurem Silberoxyd und aus Goldchlorid werden durch Erwärmen mit Hämatoxylinlösung die Metalle reducirt. Essigsaures Bleioxyd, sowohl neutrales, wie basisches, giebt mit Hämatoxylin einen Niederschlag, der im Anfang vollkommen weifs ist, sich aber an der Luft sehr schnell blau färbt, und nach dem Trocknen dunkelblau erscheint. Kupfersalze geben schmutzig grünlich graue Niederschläge, die an der Luft rasch eine dunkelblaue mit kupferartigem Schein verbundene Farbe annehmen. Zinnchlorür giebt einen rosenrothen, sich nicht verändernden Niederschlag, Eisenalaun erst nach einiger Zeit eine geringe schwarzviolette Fällung. Alaun giebt eine hellrothe Färbung, ohne Bildung eines Niederschlages. *Schn.*

Härte s. Cohäsion. Bd. II. S. 328.

Härten des Stahls s. Stahl.

Hagel. Man versteht unter Hagel Niederschläge von Eiskörnern, welche entweder undurchsichtig schneeartig sind (Graupeln), oder nur einen derartigen Kern haben und übrigens aus dichtem undurchsichtigen Eise bestehen (eigentlicher Hagel). Diese Niederschläge haben einen durchaus lokalen Charakter, und wenn sie oft lange Strecken durchziehen, so fallen sie doch nur auf einem schmalen Streifen zu Boden. Bei Tag hagelt es öfter, als bei Nacht, am häufigsten zur Zeit der gröfsten Tageswärme; bei uns in Deutschland im Frühling und Sommer öfter, als im Herbste und Winter, während in England das umgekehrte

Verhältniss stattfindet. Zwischen den Wendekreisen hagelt es zwar in grofser Höhe auch, in der Tiefe aber kommen die Körner geschmolzen, als grofse Regentropfen an. Dem Hagel geht immer eine rasche und auffallend starke Wolkenbildung voran, welche durch grofse Schwüle am Boden, und den durch eine ungewöhnlich rasche Wärmeabnahme nach Oben verstärkten aufsteigenden Luftstrom bedingt und mit starker Elektricitätsentwickelung verbunden ist. Der Hagel ist daher fast immer von Blitz und Donner begleitet und fällt stofsweise in einzelnen Schauern herab. Man bemerkt auffallend stürmische Bewegung in den oft tief herabhängenden Wolkenmassen; das Verhalten des Barometers beweist, dass Südwest mit Nordost im Kampfe, meist von letzterem verdrängt wird. Volta, von der Erfahrung ausgehend, dass, wenn es hagelt, immer wenigstens zwei starke Wolkenschichten übereinander schweben, glaubte, dass die tiefere Wolkenschicht, oben von der Sonne beschienen, rasch verdampfe, dass hierdurch eine heftige Kälte entstehe, das entbundene Wassergas sich aber zu einer mit entgegengesetzter Elektricität geladenen Wolke verdichte, und dass die Hagelkörner, ehe sie herabfielen, wiederholt durch elektrische Abstofsung zwischen beiden Wolkenschichten hin- und hergeworfen würden, woraus sich denn auch das Geräusch erklären sollte, welches man bei herannahendem Hagel vernommen haben will. Diese Theorie ist indess durch starke Gründe angefochten, und Kämtz nimmt vielmehr an, dass die obere Wolkenschicht zuerst entstehe aus Cirres, deren Schneeflocken durch den Kampf südlicher und nördlicher Winde, sowie durch die von unten aufsteigende Luft umhergewirbelt, sich zu runden Körnern verdichten, welche dann je nach der Beschaffenheit der tieferen Luftschichten in Regen zerschmelzen, oder in der tieferen Gewitterwolke mehr Reif ansetzen und sich zu dickeren Graupeln gestalten, oder endlich, wenn sie durch wasserhaltige Wolken fallen, sich mit Eis überziehen und als eigentlicher Hagel an den Boden gelangen. Z.

Hahnemann'sche Weinprobe. Mit diesem Namen bezeichnet man eine schwefelwasserstoffhaltige Lösung von Weinsteinsäure. Sie wurde von Hahnemann dargestellt, um damit Wein zu prüfen, den man eines Gehaltes an Blei verdächtig hält. Man bereitet Schwefelcalcium durch Glühen von Gyps mit Kohlenpulver oder nach einer alten Vorschrift durch heftiges Glühen eines Gemenges aus gleichen Theilen gepulverter Austerschalen und Schwefel. Man mengt hierauf gleiche Gewichtstheile Schwefelcalcium und Weinsteinsäure im gepulverten Zustand mit einander, übergiefst das Gemenge mit seinem 32fachen Gewicht Wasser in einer dadurch nicht ganz erfüllten starken Flasche, die man sogleich gut verkorkt und während ½ Stunde oft umschüttelt. Bei ruhigem Stehen klärt sich die Flüssigkeit und wird dann hell in ein anderes Gefäfs abgegossen, in dem sich doppelt so viel Weinsteinsäure befindet, als man anfänglich angewandt hat. Die Menge der vorhandenen freien Säure verhindert, dass diese Schwefelwasserstofflösung Eisen niederschlägt, welches sich in geringer Menge häufig in weifsem Wein findet. Bleiverbindungen werden dagegen mit schwarzer oder bei sehr verdünnten Lösungen mit brauner Farbe gefällt. Häufig hat man die Hahnemann'sche Weinprobe auch zur Prüfung von Flüssigkeiten auf Arsengehalt angewandt, was dadurch mit gelber Farbe gefällt wird. Das Präparat besitzt keinen Vorzug vor

einem reinen, mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Wasser, dem man bei seiner Anwendung Salzsäure hinzufügt, und ist deshalb mit Recht aufser Gebrauch gekommen, da sein Kalkgehalt unter Umständen zu Täuschungen Veranlassung geben kann. *V.*

Hahnemann's auflösliches Quecksilber s. Mercurius solubilis Hahnemanni.

Haidingerit. Diesen Namen, zu Ehren Haidinger's, führen zwei Mineralien. In Bezug auf das eine derselben s. Berthierit. Das andere Mineral ist dem Pharmakolith (s. d.) nahe verwandt. Seine Zusammensetzung ist nach Turner $2 CaO . AsO_5 + 4 aq$. Wird von Säuren leicht gelöst. Vor dem Löthrohr schmilzt es zu einem weifsen Email; in der innern Flamme entwickelt es einen starken Arsenikgeruch. — Farblos und durchsichtig bis durchscheinend. Glasglanz. Etwas härter als Gyps. Spec. Gew. = 2,84. Krystallform: rhombisch. Die säulenförmigen Krystalle zu drusigen Rinden gruppirt. Von unbekanntem Fundorte. *Th. S.*

Halbaryt (Hal-Baryt, d. h. Salz-Baryt) ist der veraltete Name für mehrere natürlich vorkommende Baryt- und Strontiansalze. Man unterscheidet folgende Arten:

Prismatischer Halbaryt = Schwerspath (schwefelsaurer Baryt).

Diprismatischer Halbaryt = Witherit (kohlensaurer Baryt).

Prismatoidischer Halbaryt = Cölestin (schwefelsaurer Strontian).

Peritomer Halbaryt = Strontianit (kohlensaurer Strontian).

Hemiprismatischer Halbaryt = Baryto-Calcit (kohlensaurer Baryt-Kalk).

Das Nähere über diese verschiedenen Mineralien findet man unter Schwerspath, Witherit u. s. w. angeführt. *Th. S.*

Halbharze s. Harze.

Halbmetalle s. Metalloide.

Halbopal s. Opal.

Halbzeolith. Veralteter Name für Prehnit (s. d.).

Halhydrate und Halhydratwasser. Liebig hat Halhydratwasser zum Unterschiede von Krystallisationswasser, welches durch gelindes Erhitzen, über 100° C., aus den Salzen ausgetrieben werden kann, dasjenige genannt, welches in die Zusammensetzung des Salzes mit übergeht und durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten neutraler Salze vertreten werden kann, welche kein Wasser selbst einschliefsen; ebenso durch Oxyde, welche nicht als Base fungiren, und selbst durch wasserhaltige Säuren. Die Verbindungen der Salze mit diesem zurückgehaltenen Wasser sind die Salzhydrate oder Halhydrate. Graham nennt dieses Wasser das Constitutionswasser der Salze. Das krystallisirte schwefelsaure Zinkoxyd enthält 7 Aeq. Wasser, von denen

6 Aeq. bei etwas erhöhter Temperatur entweichen; das letzte Aeq. kann erst durch höhere Hitze ausgetrieben werden; die Zusammensetzung ist also auszudrücken durch $ZnO . SO_3, HO + 6 aq.$ Ebenso die schwefelsaure Magnesia $MgO . SO_3, HO + 6 aq.$ Dieses letzte Aequivalent Wasser in $MgO . SO_3, HO$ kann ersetzt werden durch $KO . SO_3$ oder $NaO . SO_3$, welches letztere seine 10 Aeq. Krystallwasser verloren hat, nicht aber durch ein Salz, welches selbst ein Halhydrat bildet. (Vgl. d. Art. Salz.) *Md.*

Halide (von ἅλς, das Salz, und εἶδος, die Form) nennt Berzelius diejenigen organischen Verbindungen, die sich als neutrale darstellen und aus Säuren bestehen, vereinigt mit organischen Oxyden, welche sich auf gewöhnlichem Wege nicht abscheiden und durch die gewöhnlichen Reagentien nicht ihre näheren Bestandtheile entdecken lassen, bevor sie nicht eine Zerlegung erlitten haben. Da sie sich in dieser Beziehung wesentlich von den Salzen unterscheiden, so sind sie nicht mit Unrecht in eine eigene Klasse zusammengestellt worden. Berzelius rechnet zu den Haliden die natürlichen Verbindungen des Lipyloxyds mit den fetten Säuren, also die Fette und fetten Oele der Pflanzen und Thiere; die zusammengesetzten Aetherarten und die sauren Verbindungen derselben, in denen die Aether des Wein- und Holzalkohols, des Kartoffelfuselöls und des Acetons enthalten sind; endlich die neutralen Verbindungen, welche von der Salpetersäure mit verschiedenen organischen Stoffen hervorgebracht werden, wobei die Säure aus den organischen Stoffen ein Oxyd von einem zusammengesetzten Radical hervorbringt, mit dem sich die Salpetersäure oder salpetrige Säure zu einem völlig neutralen Körper vereinigt; worin sich jedoch die Gegenwart der Säure durch eine mit Entwickelung von Stickstoffoxyd verbundene Verpuffung offenbart, womit ein solcher Körper durch Erhitzung sofort zerstört wird; hierzu gehört unter Anderm die sogenannte Schiefsbaumwolle [1]).

Werden die Halide durch starke Basen zersetzt, so scheidet sich niemals das mit der Säure vereinigte Oxyd im isolirten Zustande aus; es vereinigt sich stets mit Wasser, und zwar meist mit einem Aequivalent. Der Aether geht dadurch in Alkohol über, der Holzäther in Holzgeist, das Oenyloxyd (Mesityloxyd) in Aceton und das Lipyloxyd in Glycerin über; das letztere allein nimmt dabei auf 2 Aequivalente des Oxyds 4 Aequivalente Wasser auf, und bildet Glyceryloxydhydrat. Die Zerlegung durch starke unorganische Basen geht nicht auf die einfache Weise vor sich, wie bei den unorganischen Salzen. Es bedarf immer einer höheren Temperatur und meistens auch einer länger dauernden Einwirkung. Die Verseifung der Fette ist in dieser Beziehung ganz analog dem Zerlegen der zusammengesetzten Aetherarten durch Alkalien, eine Aehnlichkeit, auf welche bereits Chevreul aufmerksam gemacht.

Bei dem Zusammenbringen der isolirt darstellbaren Oxyde, z. B. der Aetherarten, mit den Säuren findet keine unmittelbare Verbindung

---

[1]) Berzelius' Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. Bd. V. S. 317.
Die Gegenwart der Salpetersäure lässt sich in diesen Verbindungen durch concentrirte Schwefelsäure nachweisen. Ueber Quecksilber damit zusammengebracht, entwickelt sich aus der Salpetersäure Stickstoffoxyd, welches durch Eisenvitriol absorbirt werden kann. W. Crum hat diese Methode zu quantitativen Bestimmungen der Salpetersäure benutzt. Journ. f. prakt. Chem. XLI. 202.

Statt; diese geht nur vor sich, wenn die Hydrate derselben durch die Säure zerlegt werden. Im status nascens verbindet sich das ausgesonderte Oxyd mit der Säure. Zuweilen gelingt diese künstliche Zusammensetzung nicht, wie z. B. bei den Fetten; nur Verbindungen des wasserfreien Glycerins, $C_6H_7O_5$, mit Säuren lassen sich erzeugen, nicht aber solche mit Lipyloxyd, C_3H_2O, welche die natürlichen Fette bilden.
Md.

Haller's saures Elixir, *Elixir acidum Halleri*, s. Bd. II. Seite 881.

Halloysit, Halloyit, ein nach Omalius d'Halloy benanntes Mineral, welches zu der zahlreichen Klasse der Thonerdesilikate gehört. Es giebt zwei Arten davon; die eine mit etwa 15 Proc., die andere mit etwa 25 Proc. Wassergehalt. Betrachtet man dieses Wasser als Hydratwasser, so stellen sich durchaus keine wahrscheinlichen chemischen Formeln heraus; wird dasselbe dagegen als basisches Wasser (s. Isomorphie, polymere) betrachtet, so erhält man die Formeln:

1) Halloysit mit 25 Proc. Wasser $= 3(RO).SiO_3 + 2(Al_2O_3.SiO_3)$
2) Halloysit mit 15 Proc. Wasser $= 3(RO).SiO_3 + 4(Al_2O_3.SiO_3)$

Zur ersten Art gehören die Halloysite von la Vouth und Thiviers; im Halloysit von la Vouth fand Dufrénoy 24,83 Proc. Wasser, und in dem von Thiviers 22,30 Wasser nebst 1,70 Talkerde. Zur zweiten Art sind die Halloysite von Lüttich (Berthier), Guatequé (Boussingault) und Bayonne (Berthier) zu rechnen, deren Wassergehalte zu 14,8 — 16,0 bestimmt wurden. Sowohl chemische Zusammensetzung als äufsere Charaktere führen darauf hin, mehrere andere, bisher als selbstständige Species betrachtete Mineralien zu den Halloysiten gehörig zu betrachten. Es erhalten nämlich bei obiger Annahme hinsichtlich der chemischen Rolle des in ihnen auftretenden Wassers folgende Mineralien die Formel des Halloysit mit 25 Proc. Wasser: 1) Bol von Ellinghausen, Cap de Prudelles und Säsebühl (Löwig und Wackenroder), 2) Eisensteinmark (Schüler), 3) Bergseife aus Thüringen (Bucholz). Im Bol ist ein beträchtlicher Theil der Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt. Ein Gleiches ist im Eisensteinmark der Fall; hier ist jedoch zugleich auch das Wasser theilweise durch feste Basen vertreten. Schüler fand nämlich im Eisensteinmark von Planitz bei Zwickau nur 14,20 Wasser, aufserdem aber 3,04 Kalkerde, 2,55 Talkerde, 1,51 Manganoxydul und 0,93 Kali. Die Formel des Halloysit mit 15 Proc. Wasser erhalten: 1) Tuesit (Thomson), 2) Steinmark von Clausthal (Rammelsberg). In beiden besteht (RO) fast aufschliefslich aus Wasser. Im Tuesit fand Thomson 13,5 Wasser, 0,7 Kalkerde, 0,5 Talkerde. — Das Formel-Schema für die erste Abtheilung dieser thonartigen, amorphen Mineralien, nämlich



$$3(RO).SiO_3 + 2(R_2O_3.SiO_3)$$

ist dasselbe, welches man beim Fahlunit, Esmarkit und Pyrargillit erhält, wenn man das in diesen krystallinischen Mineralien vorkommende Wasser ebenfalls als basisches betrachtet. Der Fahlunit enthält 8,65 — 11,66 Proc., der Esmarkit 3,20 Proc. und der Pyrargillit 15,47 Proc. Wasser; die an 25 Proc. Wasser fehlenden Wassermengen werden durch entsprechende Mengen Talkerde, Eisenoxydul,

Manganoxydul u. s. w. vertreten. — Sowohl die Art ihres Vorkommens als ihre äufseren Charaktere sprechen dafür, die Halloysite als Zersetzungsproducte verschiedener Gesteine, jedenfalls als neuere Bildungen in Anspruch zu nehmen. In einigen derselben (Halloysite mit 25 Proc. Wasser) sehen wir also jüngere Producte irdischer Naturthätigkeit, welche mit gewissen Producten der ältesten geologischen Perioden (Fahlunit, Esmarkit, Pyrargillit) in chemischer Hinsicht sehr grofse Aehnlichkeit haben. Vielleicht bedingt hier die innere Form den einzigen wesentlichen Unterschied. — Die Halloysite werden von erhitzter Schwefelsäure vollständig, von anderen Säuren in der Regel nur unvollständig aufgeschlossen. *Th. S.*

Hallymeter. Ein von Fuchs angegebenes Instrument, um den Alkoholgehalt im Biere zu bestimmen. Es besteht aus einer oben weiten und offenen, unten engen und verschlossenen Glasröhre. Das enge Stück der Röhre ist so getheilt, dass zwischen je 2 Theilstrichen 1 Gran Kochsalzpulver bei festem Absetzen, was man durch Stofsen befördert, Platz findet.

Gepulvertes, getrocknetes Kochsalz wird in bestimmter Menge in 1000 Gran in einem Kolben befindliches Bier geschüttet. Man erwärmt bis 30⁰, um die freie Kohlensäure auszutreiben, giefst dann den ganzen Inhalt in die graduirte Röhre, lässt absetzen und erfährt durch die Maafse des ungelöst bleibenden Kochsalzes mit Hülfe einer Tabelle die Procente an Alkohol, welche das Bier enthält, da sich Kochsalz um so weniger löst, je gröfser der Alkoholgehalt der Flüssigkeit ist. Das Nähere siehe im Supplement » Bieruntersuchung «, wo die hallymetrische, die optische und die saccharometrische Untersuchungsmethode neben einander beschrieben werden. *V.*

Halogen, syn. mit Chlor.

Haloide s. Salzbilder.

Haloidsalze. Unter diesem Namen fasst Berzelius diejenigen binären salzartigen Verbindungen zusammen, welche die einfachen oder zusammengesetzten Salzbilder, die sogenannten Haloide, Chlor, Brom, Cyan, Mellan etc. mit den Metallen bilden. Sie unterscheiden sich von den Amphidsalzen dadurch, dass ihre beiden Bestandtheile einfache Elemente (Chlornatrium) oder wenigstens von solchen Atomcomplexen zusammengesetzt sind, welche die Rolle einfacher Stoffe spielen (Cyanammonium), während die beiden Glieder der Amphidsalze schon an und für sich binäre Verbindungen sind, von je einem Radikal mit dem nämlichen Basen- oder Säurebilder. Die Haloidsalze vereinigen sich mit den Oxyden, Schwefelverbindungen u. a., und bilden damit basische Salze, z. B. $2CuO + Cu\text{Ꞓl}$ basisches Chlorkupfer und $3PbS + Pb\text{Ꞓl}$ schwefelbasisches Chlorblei. Die sauren Salze derselben bestehen aus Verbindungen des neutralen Salzes mit einer Wasserstoffsäure, z. B. $K\text{Ƒl} + \text{Ħ}\text{Ƒl}$ saures Fluorkalium. S. d. Art. Salze. *H. K.*

Halter. Mit diesem allgemeinen Namen pflegt man Instrumente von verschiedener Construction zu bezeichnen, welche zum Halten und Befestigen der Retorten, Glasröhren etc. dienen. Die gebräuchlichsten und einfachsten Instrumente dieser Art sind Fig. 110 und Fig. 111 abge-

bildet. Das erstere, der von seinem Entdecker so genannte Gay-Lussak'sche Retortenhalter besteht im Wesentlichen aus drei Theilen, einem cylindrischen starken hölzernen Stabe, welcher in einen schweren Fuſs von Holz senkrecht eingeschraubt ist, einem um diesen Stock auf- und abwärts beweglichen Arm, der vermittelst der Schraube *d* an jenem festgeschraubt werden kann, und der gabelförmigen Klammer *b*, zwischen deren Armen die zu befestigenden Gegenstände vermittelst der Schraube *c* eingeklammert werden. Die Klammer läuft an ihrem hinteren Theile in einen kurzen cylindrischen mit Schraubenzügen versehenen Stil aus, welcher durch eine in dem schraubenförmigen Theile des Arms *x* befindliche runde etwas weite Oeffnung hindurchgeht. Durch Anziehen der auf diesem hintern Theile aufgesetzten scheibenförmigen Schraube *a* und Andrücken derselben gegen die hintere Wand der Scheibe *x* lässt sich alsdann die um ihre horizontale Axe bewegliche Klammer *b* in jeder beliebigen Stellung leicht festschrauben. Noch einfacher, aber nicht einer so vielfachen Anwendung fähig ist der Fig. 111 abgebildete Halter, welcher aus einem auf einem schweren Fuſs befestigten hohlen Cylinder von Holz besteht, in welchen der ebenfalls cylindrische Stil der Gabel *b* passt und durch die Schraube *a* befestigt werden kann. Die inneren Wände der Klammer sind hier wie auch bei dem ersten Instrumente mit Korkscheiben ausgelegt, um die durch die Schraube *c* eingepressten Glasröhren oder Retortenhälse vor dem Zerdrücken zu bewahren und ihnen zugleich mehr Halt zu geben. *H. K.*

Fig. 110.



Fig. 111.



Halurgie (von ἅλς, Salz, und ἔργειν, erwirken, erzeugen), Salzwerkskunde, ist die Lehre von der technischen Gewinnung des Kochsalzes aus den natürlich vorkommenden kochsalzhaltigen Wässern (Salzsoolen, Meerwasser). Das Nähere hierüber ist unter Kochsalz, Gewinnung, nachzusehen. *Th. S.*

Hammelstalg s. Fette. S. 110.

Hamathionsäure s. Euxanthinsäure Bd. II. S. 1081.

Hammerschlag. Man unterscheidet Eisenhammerschlag und Kupferhammerschlag. Beide bestehen in Oxydhäuten, welche sich beim Glühen der betreffenden Metalle bilden und durch Hämmern theils in Gestalt gröſserer oder kleinerer Schuppen, theils auch pulverförmig vom geschmeidigen Metalle abspringen. Ueber die chemische Zusammensetzung des Eisenhammerschlages sehe man den Artikel Eisenoxydul-Oxyd. Der Kupferhammerschlag ist ein Gemenge von Kupferoxydul und Kupferoxyd; mitunter mag er selbst nicht ganz frei von metallischem Kupfer seyn. *Th. S.*

Hanfnesselöl. Das aus dem Samen von Galeopsis tetrahit und Gal. grandiflora in der Umgegend von Bouillon erhaltene, dem Ha-

selnussöl ähnlich sehr süfs schmeckende Oel, wird dort als Speise- und Brennöl benutzt. Es ist ein fettes, nicht trocknendes Oel.
V.

Hanföl s. S. 99.

Harmala und Harmalaroth. Die Samen der Steppenraute, *Peganum Harmala*, enthalten nach Goebel [1]) einen gelben Farbstoff, das Harmalin (s. dies. Art.), das durch ein von diesem Chemiker noch nicht beschriebenes Verfahren in ein rothes, Harmala oder Harmalaroth genanntes Pigment übergehen soll. Dieses Harmala bildet seiner Angabe zufolge mit Säuren rothe Salze, ist in Wasser ganz unlöslich, in Aether ziemlich leicht, in Alkohol in allen Verhältnissen löslich und färbt mit essigsaurer oder schwefelsaurer Thonerde gebeizte Wolle vom tiefsten Ponceau bis zum hellsten Blassroth. Nach Fritzsche's Untersuchungen ist in den Samen neben dem Harmalin noch ein anderer gelber Farbstoff enthalten, der nach dem Ausfällen der Base mittelst Alkalien in Lösung bleibt. Reines salzsaures Harmalin theilt den mit Alaun gebeitzten Zeugen eine rein gelbe Farbe mit, sie ist aber schwach und wenig haltbar und die mit dem wässerigen Auszug der Samen angestellten Färbversuche fielen nicht befriedigend aus. Der rothe Farbstoff entsteht, nach Fritzsche's noch unvollständigen Versuchen, durch Einwirkung von Alkohol auf die gepulverten Harmalasamen, ohne dass der Sauerstoff der Luft einen Antheil daran hat. Lässt man das stark mit Alkohol befeuchtete Pulver in einem verschlossenen Gefäfse ruhig stehen, so nimmt es, nach einer Woche schon, eine dunkelrothe Farbe an, die durch erneuerten Zusatz von Alkohol allmälig noch schöner, lebhafter und reiner wird. Der Farbstoff wird aus seinen Lösungen in Säuren durch Alkalien als flockiger, fast gallertartiger, nur wenig in Wasser löslicher Niederschlag von schön purpurrother Farbe abgeschieden und verwandelt sich beim Trocknen in eine undurchsichtige, dunkelfarbige, grün schillernde Substanz um, die bei nochmaligem Auflösen und Fällen nicht mehr purpurfarben, sondern gelbroth niederfällt, was auf eine Veränderung beim Trocknen hindeutet. Er hat für diesen rothen basischen Farbstoff den Namen Porphyrharmin vorgeschlagen. Dollfufs und Schlumberger erhielten bei einer Reihe von Versuchen über die Anwendbarkeit dieses rothen Farbstoffs zum Färben keine günstigen Resultate. *Wl.*

Harmalin. Von Göbel 1837 in den Samen von *Peganum Harmala* entdeckte und von Fritzsche genauer untersuchte organische Salzbase [2]).

Formel. $C_{27}\, H_{14}\, N_2\, O_2$. (Fritzsche.)

Zusammensetzung.

27 Aeq.	Kohlenstoff	2025	73,67
14 »	Wasserstoff	175	6,34
2 »	Stickstoff	350	12,72
2 »	Sauerstoff	200	7,27
1 Aeq.	Harmalin =	2750	100,000.

[1]) Goebel, Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII. S. 363. — Fritzsche, Bullet. de l'acad. de St. Petersb. T. VI. p. 61. u. p. 300. — Schlumberger und Dollfufs, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX. S. I. und Berz. Jahresbericht.
[2]) Goebel, Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII. S. 363. — Varrentrapp

Die Samen der in den südrussichen Steppen, besonders in der Krym häufig wildwachsenden Steppenraute, *Peganum Harmala*, enthalten zwei organische Basen, das Harmalin und Harmin, und zwar finden sich diese nur in der Samenschale, nicht in dem Kern. Nach Göbel ist das Harmalin in dem Samen an Phosphorsäure gebunden.

Die gepulverten Samen werden in einem Verdrängungsapparat bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäure oder schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Der braungelbe Auszug enthält neben dem essig- oder schwefelsauren Harmalin und Harmin phosphorsaure Erdsalze, färbende Materien u. s. w.; er wird mit Kochsalz versetzt, wodurch salzsaures Harmalin und Harmin, die in einer Kochsalzlösung unlöslich sind, nebst Farbstoff abgeschieden werden. Die Menge des nöthigen Kochsalzes ist verschieden, je nach der Menge von freier Säure in dem Auszug; während aus neutralen Lösungen die Basen schon durch eine concentrirte Kochsalzlösung ausgefällt werden, bedarf es bei sehr sauren Flüssigkeiten einer vollkommenen Sättigung mit Kochsalz. Man kann jedoch durch kohlensaures Natron die Säure so weit neutralisiren, dass noch kein bleibender Niederschlag entsteht. Bei richtiger Behandlung mit Kochsalz werden die salzsauren Basen so vollständig ausgefällt, dass die überstehende Flüssigkeit kaum noch Spuren davon enthält. Statt des Kochsalzes lässt sich auch salpetersaures Natron verwenden, nur muss hierbei ein Ueberschuss von Schwefelsäure vermieden werden, da die Salpetersäure leicht zersetzend auf die Basen einwirkt, die in diesem Fall als salpetersaure Salze sich abscheiden.

Die so gefällten noch mit Farbstoff verunreinigten salz- oder salpetersauren Salze des Harmalins und Harmins werden nun auf ein Filter geworfen, mit Kochsalzlösung ausgewaschen, bis die Mutterlauge entfernt ist, und auf dem Filter in kaltem Wasser gelöst, das einen Theil des Farbstoffes zurücklässt. Die Lösung behandelt man nun mit Thierkohle und versetzt das auf 50—60° C. erwärmte Filtrat unter starkem Umrühren so lange tropfenweis mit Ammoniak, bis sich eine Trübung einstellt oder ein Niederschlag zu erscheinen anfängt, dessen Menge sich gewöhnlich rasch vermehrt, ohne dass ein weiterer Zusatz des Fällungsmittels nöthig ist. In dieser Weise wird das Harmin zuerst fast vollkommen ausgefällt, ehe noch Harmalin niederfällt. Durch Betrachtung des Niederschlags unter dem Mikroskop kann man, besonders wenn die Flüssigkeit möglichst vom Farbstoff befreit worden war, leicht erkennen, ob man die nadelförmigen Krystalle von Harmin oder die blattartig ausgebreiteten des Harmalins vor sich hat. Hat man zu viel Ammoniak zugesetzt, so löst man den Niederschlag noch einmal in möglichst wenig Säure und fällt wieder vorsichtig mit Ammoniak. Lässt das Mikroskop Zweifel darüber, mit welcher der beiden Basen man es zu thun hat, so kann man sie auch dadurch unterscheiden, dass man den fraglichen Niederschlag in essig- oder salzsäurehaltigem Alkohol löst und die heifse Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt; ist Harmin in einigermafsen erheblicher Menge vorhanden, so scheidet sich dasselbe sehr bald in langen prismatischen Krystallen aus, während das Harmalin erst allmälig auskrystallisirt. — Nach vollendeter vollkommener Ausscheidung des Harmins filtrirt man heifs und fällt aus dem Fil-

---

und Will, ebendas. Bd. XXXIX. S. 289. — Fritzsche, Bullet. de l'acad. de St. Petersburg. T. VI. p. 49; 242 und 290 und VII. 229.

trat das Harmalin durch überschüssiges Ammoniak. Fritzsche giebt die Menge der aus den Samen zu gewinnenden Basen etwa zu 4 Proc. an, wovon das Harmalin etwa $^2/_3$ und das Harmin $^1/_3$ ausmacht.

Zur weiteren Reinigung des Harmalins vertheilt man das, wie oben angeführt, erhaltene rohe, braungefärbte Harmalin in Wasser und setzt nach und nach Essigsäure zu, bis der gröfste Theil gelöst ist, filtrirt, verdünnt hinreichend und fällt mit salpetersaurem Natron, Kochsalz oder Salzsäure. Das abgeschiedene Harmalinsalz wird mit einer verdünnten Lösung des Fällungsmittels ausgewaschen, alsdann in lauwarmem Wasser gelöst und das Filtrat so lange mit Thierkohle behandelt, bis es rein schwefelgelb ist, worauf man heifs mit überflüssigem Aetzkali niederschlägt. Erscheint der Niederschlag in der Flüssigkeit noch nicht vollkommen weifs, so erreicht man dies durch theilweise oder gänzliche Wiederholung derselben Operation, stets aber erhält das Harmalin beim Auswaschen einen Stich ins Bräunliche, der noch mehr hervortritt, wenn es mit Ammoniak, statt mit Kali niedergeschlagen wurde.

Das Harmalin bildet blattartig ausgebreitete, schuppenartige, perlmutterglänzende Krystalle, die um so gröfser sind, je allmäliger man das Fällungsmittel zugesetzt hat. Um es in gröfseren farblosen Krystallen zu erhalten, muss man sich zuerst ein farbloses, in Alkohol ohne Rückstand lösliches Präparat darstellen und dieses aus seiner heifsen Lösung in ammoniakfreiem Alkohol bei völligem Luftausschluss anschliefsen lassen. Nach den Bestimmungen von Nordenskiöld ist seine Krystallform eine rhombische Pyramide P, mit $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$ und $\bar{P} \infty$. Das Verhältniss der Hauptaxe zu den beiden Nebenaxen ist 1 : 1,804 : 1,415; die Endkantenwinkel an P 116° 34′ und 131° 18′, die Seitenkantenwinkel 83° 54′.

Das Harmalin ist zwar in Wasser schwer löslich, wenn es einmal ausgeschieden ist, allein bei der Fällung der wässerigen Lösung seiner Salze bleibt eine nicht unbedeutende Menge davon aufgelöst. Es ist fast geschmacklos, während seine löslichen Salze einen rein bittern Geschmack besitzen. Vermischt man eine kalte wässerige Lösung eines Harmalinsalzes mit Ammoniak, so entsteht zuerst eine milchige Trübung, sofern die Base sich in sehr kleinen, ölartigen Tröpfchen abscheidet. In reinen Lösungen verschwinden diese Tröpfchen ziemlich bald wieder, indem sich gröfsere Krystalle aus ihnen bilden; fällt man concentrirte Lösungen kalt durch überschüssiges Ammoniak auf einmal, so ballen sich diese Tröpfchen beim Umrühren zu harzartigen Klumpen zusammen, die nur langsam erhärten. Daher thut man gut, Harmalinlösungen stets heifs und unter stetem Umrühren auszufällen, wobei die Tröpfchen meist augenblicklich in die krystallinische Form übergehen. Das Harmalin ist nur wenig in kaltem, weit leichter in heifsem Alkohol löslich. Kocht man das aus wässerigen Lösungen gefällte blättrige Harmalin mit einer zur Auflösung unzureichenden Menge Alkohols, so verwandelt es sich nach und nach in körnige Krystalle. In Aether ist es nur wenig löslich; eine concentrirte alkoholische Lösung wird davon krystallinisch gefällt. In rectificirtem Steinöl, Terpentinöl und Citronenöl ist das Harmalin ebenfalls etwas löslich. Ammoniaksalze werden in der Wärme von dem Harmalin unter Ammoniakentwickelung zerlegt.

Das Harmalin verbindet sich direct mit Cyanwasserstoffsäure zu einem neuen basischen Körper, dem Hydrocyanharmalin, welcher die Elemente des Harmalins plus Cyanwasserstoffsäure enthält. Salpeter-

säure bewirkt eine Zersetzung in dem Sinne, dass für 1 Aeq. Wasserstoff, welches sich ausscheidet, die Elemente von 1 Aeq. Untersalpetersäure eintreten. Die neue Verbindung, das Nitroharmalidin, ist ebenfalls eine Basis. Eine genauere Beschreibung dieser beiden Basen findet sich weiter unten unter der Rubrik: Abkömmlinge des Harmalins.

Das Harmalin erleidet ferner beim Erhitzen seines chromsauren Salzes, sowie durch Salpetersalzsäure eine Oxydation, wobei es unter Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff in eine andere organische Basis, das Harmin übergeht (s. d.). *Wl.*

Harmalinsalze. Sie sind sämmtlich von Fritzsche untersucht worden. Im reinen Zustande sind sie, wie auch ihre wässerige Lösung, schwefelgelb.

Salzsaures Harmalin, $C_{27}H_{14}N_2O_2 . HCl + 4$ aq. Fällt in feinen, gelben prismatischen Nadeln nieder, wenn eine Auflösung von essigsaurem Harmalin mit überschüssiger Salzsäure vermischt wird; auch lässt es sich aus einem löslichen Harmalinsalze durch Kochsalz niederschlagen. Ist es nicht rein gelb, so löst man es auf dem Filtrum mit etwas Wasser und fällt es wieder mit Salzsäure aus. In Berührung mit Ammoniak wird es beim Trocknen braun. Es ist leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Kocht man Harmalin mit Salmiaklösung, so entwickelt sich Ammoniak und die heifse Lösung setzt beim Erkalten die salzsaure Basis ab. — Sie enthält im wasserfreien Zustande 14,2 Proc. Salzsäure (gef. 14,04—14,24) und 85,8 Harmalin. Der Wassergehalt des krystallisirten Salzes beträgt 12,6 Proc.

Harmalin-Platinchlorid, $C_{27}H_{14}N_2O_2 . HCl + PtCl_2$. Hellgelber, in der Flüssigkeit krystallinisch werdender Niederschlag, der 23,13 Proc. (gef. 23,28) Platin enthält. Varrentrapp und Will fanden 24,5—24,23 Proc. Die Verbindung des salzsauren Harmalins mit Quecksilberchlorid ist schwer löslich, krystallinisch.

Chlor- und bromwasserstoffsaures Harmalin werden wie die salzsaure Verbindung dargestellt und sind demselben in ihren Eigenschaften ganz ähnlich.

Ferrocyanwasserstoffsaures Harmalin scheidet sich als ziegelrothes, krystallinisches Pulver ab, wenn man eine verdünnte Lösung von salzsaurem Harmalin in eine heifse Lösung von Ferrocyankalium tropft. Es ist in überschüssigem Ferrocyankalium unlöslich.

Ferridcyanwasserstoffsaures Harmalin scheidet sich beim Erkalten der heifs gemischten Lösungen in feinen dunkel grünbraunen Prismen ab. Vermischt man die Lösungen kalt, so setzt sich die Verbindung in ölartigen, nach und nach krystallinisch werdenden Tropfen ab.

Schwefelcyanwasserstoffsaures Harmalin erhält man beim Vermischen von Schwefelcyankalium mit salzsaurem Harmalin als hellgelben Niederschlag, der aus heifsem Wasser in feinen, seidenglänzenden, glatten Nadeln krystallisirt.

Schwefelwasserstoffsaures Harmalin bildet sich, wenn man in concentrirtes, mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Schwefelammonium eine concentrirte Lösung von essigsaurem Harmalin bringt, wobei es sich in feinen, prismatischen Krystallen ausscheidet. Es wird an der Luft undurchsichtig und verwandelt sich in kleine zusammen-

hängende Harmalinkrystalle. Eine ähnliche, theilweise Zersetzung erleidet es auch beim Auflösen in Wasser.

Schwefelsaures Harmalin. Digerirt man überschüssiges Harmalin mit Schwefelsäure, so erhält man eine gelbe Lösung des neutralen Salzes, die beim Verdunsten in der Wärme einen durchsichtigen Firniss, im Exsiccator aber eine strahlig krystallinische Masse liefert. Wird die Lösung mit freier Schwefelsäure versetzt und verdunstet, so schiefst ein saures in Wasser leicht lösliches Salz in Nadeln an.

Schwefligsaures Harmalin trocknet zu einem gelben Firniss ein.

Salpetersaures Harmalin ist schwer löslich in kaltem, besonders salpetersäurehaltigem Wasser, so dass es aus seiner Lösung fast vollständig durch Salpetersäure gefällt werden kann. Nadelförmige Krystalle.

Phosphorsaures Harmalin. Kocht man Harmalin mit wenig verdünnter Phosphorsäure, so schiefst aus der Lösung beim Verdunsten ein Salz in nadelförmigen Krystallen an; Zusatz von Phosphorsäure fällt ein (saures?) Salz von ähnlicher Form in reichlicher Menge.

Kohlensaures Harmalin. Einfach kohlensaure Alkalien geben mit Harmalinsalzen entweder keinen Niederschlag, oder sie scheiden Harmalin ab. Vermischt man dagegen das essigsaure Salz mit einer concentrirten Lösung von doppelt kohlensaurem Kali, so entstehen bald feine Krystallnadeln von doppelt kohlensaurem Harmalin, das durch rasches Waschen mit kaltem Wasser, Pressen zwischen Papier und Trocknen an der Luft ziemlich unzersetzt erhalten werden kann. Im feuchten Zustande verliert es, wie auch seine Lösung, alle Kohlensäure. Fritzsche fand darin 13 Proc. Kohlensäure und 78 Proc. Harmalin.

Oxalsaures Harmalin. Das neutrale Salz entsteht beim Kochen von Oxalsäure mit Harmalinüberschuss in nadelförmigen Krystallen; überschüssige Säure fällt saures Salz in ähnlicher Form.

Essigsaures Harmalin. Eine Auflösung von Harmalin in essigsäure liefert beim Verdunsten in gewöhnlicher Temperatur einen nach und nach krystallinisch werdenden Syrup. In der Wärme entweicht Essigsäure.

Chromsaures Harmalin. 1. Neutrales. Verdünnte Lösungen von neutralem chromsauren Kali und von Harmalin geben, und zwar erst beim Erhitzen oder wenn man noch mehr chromsaures Salz zusetzt, einen Niederschlag von Harmalin. Bringt man aber zu einer in der Kälte gesättigten Lösung von neutralem chromsauren Kali unter Umrühren tropfenweise eine Lösung von essigsaurem Harmalin, so findet anfangs ebenfalls eine Ausscheidung von Harmalin Statt; filtrirt man nun und setzt noch mehr Harmalinlösung zu, so setzt sich nach einiger Zeit hellgelbes, neutrales chromsaures Harmalin ab. Trägt man in eine concentrirte Lösung von essigsaurem Harmalin neutrales chromsaures Kali in fester Form ein, so trübt sich die Flüssigkeit vorübergehend, und bei völliger Sättigung mit dem Salz setzt sich eine gelbe dickflüssige Masse ab, die man, nach dem Abgiefsen der Mutterlauge, in Wasser löst. Die klare, tiefgelbe Lösung liefert nach einiger Zeit neutrales chromsaures Harmalin, mit Harmalinkrystallen gemengt; giefst man diese Lösung zur Mutterlauge, so erhält man nur reines Salz in plattgedrückten Nadeln. Einmal krystallisirt ist es so schwerlöslich, dass es

ausgewaschen werden kann. Das flüssige Salz geht auch nach und nach in den krystallinischen Zustand über.

2. Saures, $C_{27}H_{14}N_2O_2, HO . 2 CrO_3$. Saure verdünnte Lösungen von Harmalin geben mit saurem chromsauren Kali sogleich schön orangefarbige Niederschläge, von bald krystallinisch werdenden ölartigen Tröpfchen, die in überschüssigem chromsauren Salz fast völlig unlöslich sind. Ueber 120° erhitzt, zersetzt sich das saure chromsaure Harmalin rasch, indem Harmin sublimirt, während ein dunkler chromhaltiger Rückstand bleibt.

Abkömmlinge des Harmalins.

A. Hydrocyanharmalin. Durch Einwirkung von Blausäure auf Harmalin entstehende organische Base. — Von Fritzsche entdeckt und untersucht.

Formel: $C_{29}H_{15}N_3O_2 = C_{27}H_{14}N_2O_2, HCy$.

Zusammensetzung:

29 Aeq.	Kohlenstoff	2175	70,48
15 »	Wasserstoff	187,5	6,05
3 »	Stickstoff	525	16,99
2 »	Sauerstoff	200	6,48
1 Aeq.	Hydrocyanharmalin =	3087,5	100,00.

Das Hydrocyanharmalin entsteht beim Zusammenbringen von Blausäure und Harmalin, oder von löslichen Cyanmetallen mit Harmalinsalzen, oder auch von essigsaurem Harmalin mit freier Blausäure.

Man löst Harmalin in verdünnter kochender alkoholischer Blausäure bis zur Sättigung auf und filtrirt heifs. Das Hydrocyanharmalin scheidet sich beim Erkalten in kleinen rhombischen Tafeln aus. Oder man versetzt die Lösung eines Harmalinsalzes mit wässerigem Cyankalium oder zuerst mit Blausäure und dann mit Alkali, wo sich ein flockiges, weifses Hydrocyanharmalin abscheidet, das man noch feucht aus heifsem Weingeist umkrystallisirt. Beigemischtes Harmalin trennt man durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure, welche das Hydrocyanharmalin kaum auflöst.

Das Hydrocyanharmalin krystallisirt in dünnen rhombischen Tafeln, die sich an der Luft und bei 100° nicht zersetzen, bei 180° aber in Harmalin und in Blausäure zerfallen. Auch beim Kochen mit Wasser, worin es bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich ist, und mit Weingeist erleidet es nach und nach dieselbe Zersetzung. Durch Alkalien wird das Harmalin und durch Säuren die Blausäure daraus nicht abgeschieden, zum Beweis, dass es die Blausäure inniger gebunden enthält, als in einem blausauren Salze; das Hydrocyanharmalin ist eine gepaarte Base von Cyanwasserstoff mit Harmalin. Bei einem Versuch, die Menge des Harmalins direct zu bestimmen, erhielt Fritzsche durch Erhitzen des Hydrocyanharmalins in einem trockenen Luftstrom 89,04 Proc. Harmalin als Rückstand. Die Theorie verlangt 89,07 Proc.

Hydrocyanharmalinsalze. — Das Hydrocyanharmalin sättigt genau so viel von einer Säure, als dem darin enthaltenen Harmalin entspricht; die Salze sind noch weniger beständig, als die Base im freien Zustande und zerfallen leicht, oft schon bei ihrer Darstellung aus verdünnten Lösungen oder beim Trocknen und Aufbewahren, in

freiwerdende Blausäure und in gelbe Harmalinsalze. Zu ihrer Darstellung muss die schon fertig gebildete Base in den Säuren aufgelöst werden; sie bilden sich nicht beim Uebergiefsen von Harmalinsalzen mit Blausäure. Sie sind sämmtlich farblos.

Salzsaures Hydrocyanharmalin, $C_{27}H_{14}N_2O_2$, HCy.HCl. Uebergiefst man feinzertheiltes Hydrocyanharmalin (wie man es durch Fällung einer mit Blausäure versetzten Harmalinlösung mittelst Ammoniak erhält) zuerst mit etwas Wasser oder Weingeist und setzt dann eine hinreichende Menge von Salzsäure zu, so entsteht eine klare Flüssigkeit, aus der sich nach und nach das salzsaure Hydrocyanharmalin als feines, aus farblosen, mit secundären Flächen versehenen Rhombenoctaedern bestehendes Krystallmehl ausscheidet. Lässt man sie nicht zu lange mit der Mutterlauge in Berührung, so mischt sich kein salzsaures Harmalin bei. — Die Analyse gab 9,51 Proc. HCy und 12,86 Proc. HCl. Die Rechnung nach obiger Formel verlangt 9,52 HCy und 12,85 HCl.

Schwefelsaures Hydrocyanharmalin. Concentrirte Schwefelsäure löst die Base ohne alle Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit auf, welche sowohl durch freiwilliges Anziehen von Wasser als auch durch vorsichtiges Vermischen damit farblos wird und nun Krystalle des schwefelsauren Salzes absetzt. Wenig verdünnte Säure verwandelt die Base, mit scheinbarer Beibehaltung ihrer Form und ohne sichtbare Auflösung, in das schwefelsaure Salz um, und bringt man feinzertheiltes Hydrocyanharmalin mit hinreichend verdünnter Säure zusammen, so entsteht eine farblose Auflösung, aus der nach einiger Zeit das schwefelsaure Salz in compacten, nicht mit dem schwefelsauren Harmalin zu verwechselnden, mikroskopischen Krystallen niederfällt.

Salpetersaures Hydrocyanharmalin. Salpetersäure bildet mit der Base einen ölartigen, erst nach einiger Zeit krystallinisch erhärtenden Körper. Ein zertheiltes und mit vielem Wasser angerührtes Hydrocyanharmalin löst sich in Salpetersäure zu einer klaren Flüssigkeit, aus der sich bald das salpetersaure Salz, aber gemengt mit salpetersaurem Harmalin absetzt.

Zersetzungsproducte des Hydrocyanharmalins. Unter oxydirenden Einflüssen entstehen aus dem Hydrocyanharmalin eigenthümliche Zersetzungsproducte, die von denen ganz verschieden sind, welche das Harmalin unter gleichen Verhältnissen erzeugt. Sie sind indessen noch nicht hinreichend studirt. — Erhitzt man feinzertheiltes, mit Wasser angerührtes Hydrocyanharmalin mit einem grofsen Ueberschuss von Salpetersäure zum Sieden, so löst es sich, unter Entwickelung von salpetriger Säure, mit schön purpurrother Färbung auf und aus dem erkaltenden Filtrat scheidet sich ein prächtig rother pulveriger Körper aus, dessen Menge durch Verdünnen mit Wasser oder theilweises Sättigen mit Ammoniak noch vermehrt wird. Ueberschüssiges Ammoniak schlägt einen grünen Körper nieder, in den auch der rothe, durch Behandlung mit Ammoniak sogleich übergeht.

Die rothe Verbindung ist wenig beständig; seine alkoholische Auflösung wird bald schmutziggelb und liefert ihn beim Verdampfen nicht unverändert; Aether entzieht ihm einen, wahrscheinlich beigemengten, nicht roth gefärbten Stoff. Beim Verdampfen der sauren Flüssigkeit, aus der durch Wasser der rothe Körper völlig gefällt ist, bleibt eine gelbe, harzartige, in Alkalien lösliche Substanz. Erhitzt man Hydro-

cyanharmalin mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so entsteht ebenfalls ein harzartiges Zersetzungsproduct.

B. Nitroharmalidin. (Chrysoharmin.) Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Harmalin entstehende organische Base.

Formel: $C_{27}H_{13}N_3O_6$. (Fritzsche.)

Zusammensetzung:

27	Aeq. Kohlenstoff	. . . 2025	. . .	61,172
13	» Wasserstoff	. . . 162,5	. . .	4,893
3	» Stickstoff	 525	. . .	15,839
6	» Sauerstoff	 600	. . .	18,096
		3312,5		100,00

Man übergiefst 1 Th. Harmalin mit 6—8 Thln. 80procentigem Alkohol, setzt dazu zuerst 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure und nach erfolgter Auflösung 2 Thle. mäfsig concentrirter Salpetersäure, indem man das Gemisch in heifses Wasser stellt. Es tritt dann bald ein starkes, durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol bedingtes Kochen ein, wobei die Verwandlung des Harmalins in Nitroharmalidin in kurzer Zeit vollendet ist. Kühlt man nun, zur Vermeidung weiter gehender Zersetzung, rasch ab, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse von hellgelbem, krystallinisch-pulverigem saurem schwefelsaurem Nitroharmalidin, das in einer dunkelbraunen Mutterlauge aufgeschlämmt ist. Man bringt den Brei auf ein Filter, wäscht das Salz, nach dem Ablaufen der Mutterlauge, mit schwefelsäurehaltigem Alkohol aus, löst es dann in lauwarmem Wasser und fällt aus der kalten Lösung die Base durch verdünnte Kalilauge, welche man unter fortwährendem Umrühren so lange tropfenweise zusetzt, bis ein geringer bleibender Niederschlag entstanden und die Farbe der Flüssigkeit rein gelb geworden ist, worauf man sie rasch in ein einige Tropfen Säure enthaltendes Gefäfs filtrirt, auf 40—50° erhitzt und nun einen Ueberschuss von Aetzkali oder Ammoniak zufügt, wodurch das Nitroharmalidin frei von fremdartigen Beimengungen, als schön orangegelbes krystallinisches Pulver gefällt wird. Enthält das Nitroharmalidin Harmalin oder Harmin, so trennt man diese mittelst schwefliger Säure, die mit ersterem ein schwerlösliches, mit den anderen beiden Basen aber leichtlösliche Salze bildet. Man rührt behufs dieser Trennung die gemengten Basen mit Wasser zu einem Brei an und setzt diesem einen geringen Ueberschuss einer gesättigten Auflösung von schwefliger Säure zu. Die entstandene Lösung setzt bald einen pulverförmigen gelben Niederschlag von saurem schwefligsauren Nitroharmalidin ab, den man, nach seiner vollständigen Abscheidung, auf dem Filter mit verdünnter schwefliger Säure auswäscht und dann seine wässerige Lösung mit einem Ueberschuss von Alkali, wie oben angegeben, zersetzt.

Man kann auch das Nitroharmalidin in ähnlicher Weise von anhängendem Farbstoff befreien, wie das Harmalin, indem man seine Auflösung mit Kochsalz oder salpetersaurem Natron fällt und das ausgeschiedene salzsaure oder salpetersaure Salz durch Aufgiefsen von kaltem Wasser auf das Filter wieder löst.

Das nach obiger Weise aus wässerigen Lösungen abgeschiedene Nitroharmalidin bildet sehr feine, nur unter dem Mikroskope als solche zu erkennende Krystalle. Heifse alkoholische und wässerige Lösungen

liefern es beim Erkalten in etwas gröfseren, mit unbewaffnetem Auge erkennbaren Krystallen, die einem der prismatischen Systeme anzugehören scheinen. Es ist in kaltem Wasser nur unbedeutend löslich, in kochendem dagegen weit leichter; beim Ausfällen aus den Lösungen seiner Salze durch Alkalien bleibt, wie beim Harmalin und Harmin, eine nicht unbedeutende Menge aufgelöst, die man aber durch Abdampfen nicht mehr unverändert gewinnen kann, da sich neutrale und noch leichter basische Auflösungen des Nitroharmalidins unter Bildung dunkel gefärbter Producte nach und nach zersetzen. In Alkohol ist das Nitroharmalidin leichter löslich, als Harmalin und Harmin; in Aether löst sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, mehr beim Erhitzen; auch ätherische und fette Oele lösen Nitroharmalidin auf. Ammoniaksalze werden in der Siedhitze von Nitroharmalidin unter Ammoniakentwickelung zerlegt.

Nach der Ansicht von Berzelius ist das Nitroharmalin als ein salpetrigsaures, mit Ammoniak gepaartes organisches Oxyd zu betrachten $= C_{27}H_{10}NO_3, NO_3 + NH_3$; der Paarling hiefse salpetrigsaures Harmalidenoxyd.

Nitroharmalidinsalze. — Sie sind sämmtlich gelb gefärbt. Fritzsche hat davon folgende untersucht.

Salzsaures Nitroharmalidin: $C_{27}H_{13}N_3O_6 . HCl$, erhält man in feinen, gelben prismatischen Krystallen, wenn man die heifse Lösung der Base in Salzsäure und Alkohol erkalten lässt; es wird ferner aus Nitroharmalidinsalzen durch Kochsalz oder aus dem essigsauren Nitroharmalidin durch Salzsäure niedergeschlagen. Es enthält 87,91 Proc. Nitroharmalidin und 12,09 Proc. Salzsäure.

Nitroharmalidin-Platinchlorid: $C_{27}H_{13}N_3O_6 . HCl + PtCl_2$, entsteht beim Vermischen der Auflösung des salzsauren Salzes als zuerst gelber, flockiger, bald aber dunkel und krystallinisch werdender Niederschlag. Seine Analyse gab 34,38 — 34,04 Proc. C, 3,04 — 3,12 H und 21,09 Pt. Die Rechnung nach der Formel verlangt 34,4 C., 2,9 H und 21,09 Pt.

Auch mit Quecksilberchlorid bildet das salzsaure Nitroharmalidin eine hellgelbe, krystallinisch werdende Doppelverbindung.

Brom- und jodwasserstoffsaures Nitroharmalidin entstehen, ähnlich dem salzsauren, beim Fällen des essigsauren Salzes mit Brom oder Jodkalium.

Ferro- und ferridcyanwasserstoffsaures Nitroharmalidin entstehen beim Vermischen von Ferro- oder Ferridcyankalium mit der Auflösung eines Nitroharmalidinsalzes als schwer lösliche, hellbräunliche oder gelbe krystallinische Pulver.

Schwefelcyanwasserstoffsaures Nitroharmalidin ist ein hellgelbes, ziemlich schwerlösliches, in mikroskopischen Nadeln anschiefsendes Salz.

Schwefelsaures Nitroharmalidin. — 1. Neutrales. Es schlägt sich allmälig aus einer Auflösung des neutralen essigsauren Salzes, in der man schwefelsaures Ammoniak bis zur Sättigung aufgelöst hat, krystallinisch nieder. Durch Digestion von überschüssigem Nitroharmalidin mit verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen des Filtrats bei gewöhnlicher Temperatur lässt es sich auch darstellen. — 2. Saures: $C_{27}H_{13}N_3O_6, HO . SO_3 + HO . SO_3$, entsteht durch Auflösung der Base in heifsem, mit viel überschüssiger Schwefelsäure ver-

setztem Alkohol, oder wenn man sie in concentrirter Schwefelsäure löst und die dunkelbraunrothe Lösung unter Umrühren tropfenweise in kaltes Wasser fallen lässt. Hellgelbes, in kaltem Wasser nur wenig lösliches, krystallinisches Pulver. Es enthält in 100 Th. 72,99 Nitroharmalidin, 22,05 Schwefelsäure und 4,95 Wasser.

Schwefligsaures Nitroharmalidin schlägt sich aus der Auflösung der frischgefällten Base in wässeriger schwefliger Säure als feines in kaltem Wasser und namentlich in schwefliger Säure sehr schwerlösliches Pulver nieder.

Salpetersaures Nitroharmalidin. Gelbe, nadelförmige, in salpetersäurehaltigem Wasser wenig lösliche Krystalle.

Kohlensaures Nitroharmalidin erhält man nur in gelöster Form, wenn man die Base mit kohlensäurehaltigem Wasser digerirt. Doppelt kohlensaure Alkalien fällen aus Nitroharmalidinsalzen ein schön krystallinisches, fast nur aus reiner Basis bestehendes Pulver.

Oxalsaures Nitroharmalidin ist leicht löslich, krystallinisch; ebenso das essigsaure Salz.

Chromsaures Nitroharmalidin, saures, scheidet sich beim Vermischen der Lösungen der Base mit Chromsäure oder saurem chromsauren Kali in ölartigen Tropfen aus, die bald krystallinische Form annehmen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser und Alkohol. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter ähnlichen Erscheinungen, wie das chromsaure Harmalin und Harmin.

Wl.

Harmin — Leucoharmin — von Fritzsche entdeckte und untersuchte organische Base.

Formel: $C_{27} H_{12} N_2 O_2$

Zusammensetzung (Fritzsche).

27 Aeq.	Kohlenstoff	—	2025	—	74,35
12 „	Wasserstoff	—	150	—	5,53
2 „	Stickstoff	—	350	—	13,02
2 „	Sauerstoff	—	200	—	7,07
1 Aeq.	Harmin		2725		100,00

Das Harmin findet sich in dem Samen von Peganum Harmala fertig gebildet, und lässt sich daraus auf die bereits bei der Darstellung des Harmalins beschriebene Weise abscheiden. Es kann ausserdem künstlich aus dem Harmalin gewonnen werden, von dem es sich durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Wasserstoff unterscheidet, wenn man letzteres mit Salpetersalzsäure behandelt, oder sein chromsaures Salz über 120⁰ erhitzt. Folgendes Verfahren liefert die reichlichste Ausbeute:

Man übergiesst salpetersaures Harmalin in einem Kolben mit einem Gemische aus gleichen Theilen Salzsäure und Alkohol (oder bringt überhaupt Harmalin mit einem solchen Gemische und einer kleinen Menge Salpetersäure zusammen) und erhitzt zum Sieden, wo die Umwandlung des Harmalins in Harmin sogleich beginnt. Stellt man nun den Kolben in kaltes Wasser, so scheidet sich salzsaures Harmin in reichlicher Menge aus. Es wird auf dem Filter mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, dann in kaltem Wasser gelöst und mit Kali oder Ammoniak das Harmin ausgefällt.

Harmalinfreies Harmin befreit man von anhängenden färbenden Ma-

terien einfach durch Auflösen in schwefelsäurehaltigem Wasser und Kochen mit Thierkohle, oder man fällt das Harmin zuerst aus dieser Lösung mittelst Salzsäure, Kochsalz oder Salpetersäure als salzsaures oder salpetersaures Salz und löst dieses, nach dem Abfiltriren, wieder in Wasser und fällt die heifse Lösung durch verdünntes Ammoniak, das man unter Umrühren allmälig zusetzt.

Zur völligen Abscheidung des Harmalins übergiefst man das rohe Harmin am besten mit Alkohol, dem man unter Erwärmen nach und nach soviel Salz- oder Essigsäure zusetzt, als zur Auflösung erforderlich ist, digerirt heifs mit Thierkohle und versetzt das kochendheifse Filtrat mit einer zur Abscheidung der Base wenigstens hinreichenden Menge von Ammoniak. Beim schnellen Erkalten der bewegten Flüssigkeit setzt sich das Harmin ziemlich vollständig ab, während das Harmalin längere Zeit gelöst bleibt. Man trennt unmittelbar nach dem Erkalten die Mutterlauge von den Krystallen, löst sie in heifsem Alkohol und behandelt mit Thierkohle. Das Filtrat liefert farblose mehrere Linien lange Harminkrystalle.

Wie bereits erwähnt, bildet sich Harmin ebenfalls beim Erhitzen von chromsaurem Harmalin in einem geräumigen Kolben bis über 120°. Durch die in Folge der Zersetzung freiwerdende Wärme wird ein Theil des gebildeten Harmins verflüchtigt, und setzt sich an die Wände des Kolbens in eisblumenartigen Krystallisationen an. Gestattet man den Luftzutritt zu dem heifsen Kolbeninhalt, so tritt leicht ein Erglühen des porösen chromhaltigen Körpers ein, der der Menge nach das Hauptzersetzungsproduct ist. Man trennt das Harmin davon durch Auskochen mit Alkohol oder besser durch Digeriren mit warmem, salzsäurehaltigem Wasser und Fällen des Filtrats mit Kali oder Ammoniak.

Das Harmin bildet farblose, sehr spröde, stark glänzende und das Licht stark brechende rhombische Säulen von 124° 18′ und 55° 42′. Seine Löslichkeit in Wasser ist der des Harmalins fast vollkommen gleich; die Auflösung ist ganz geschmacklos; in kaltem Alkohol ist es weniger löslich als Harmalin, aus der heifsen scheidet es sich daher rascher aus als dieses; die Auflösung erleidet an der Luft keine Veränderung. Auch in Aether, in heifsem Citronen-, Terpentin- und Olivenöl ist es löslich. Es zersetzt Ammoniaksalze schwieriger als Harmalin, da es überhaupt eine schwächere Salzbasis ist, als dieses. *Wl.*

Harminsalze. Sie sind vollkommen farblos, bisweilen schwach gelblich, wie auch ihre concentrirten Auflösungen. Vermischt man die Lösung eines Harminsalzes mit einem Alkali, so scheidet sich die Base, ganz wie das Harmalin, als ölartige Tröpfchen ab, aus welchen sich in kalten Lösungen langsam, in warmen sehr schnell Krystalle bilden.

Salzsaures Harmin: $C_{27}\,H_{12}\,N_2\,O_2\ .\ H\,Cl + 4\ aq.$ Löst man Harmin in sehr verdünnter Salzsäure und setzt dann einen grofsen Ueberschuss concentrirter Säure zu, so scheidet sich das salzsaure Harmin fast vollständig in gelblichen feinen, nadelförmigen Krystallen aus. Im lufttrockenen Zustande enthalten sie 4 At. = 12,38 Proc. Wasser, das bei 100° weggeht. Aus starkem Alkohol krystallisirt es wasserfrei und farblos, wird aber bei langsamem Trocknen gelblich, sofern sich das beim Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Wasser mit dem Salze verbindet und es äufserlich mit einer Rinde wasserhaltigen Salzes bekleidet. Erwärmt man wasserhaltiges Salz vorsichtig mit etwas starkem Alkohol,

so wird es wasserfrei und farblos. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das wasserfreie Salz enthält 14,3 Proc. (gef. 14,27) Salzsäure und 85,7 Proc. Harmin.

Harminplatinchlorid: $C_{27}H_{12}N_2O_2 \,.\, HCl + PtCl_2$. In der Kälte schlägt Platinchlorid aus salzsaurem Harmin eine flockige, erst bei 50⁰ krystallinisch werdende Doppelverbindung nieder, die nach obiger Formel 23,23 Platin (gef. 23,25), 38,25 Kohlenstoff (gef. 37,90) und 3,06 Wasserstoff (gef. 3,17) enthält.

Quecksilberchlorid fällt in der Kälte eine käsige, in heifsen Lösungen eine krystallinische Doppelverbindung.

Brom- und jodwasserstoffsaures Harmin gleichen dem salzsauren; cyanwasserstoffsaures scheint nicht für sich zu existiren.

Ferrocyanwasserstoffsaures Harmin ist schwerlöslich, hellgelb, krystallinisch und wasserhaltig, wenn es sich aus mäfsig erwärmten Lösungen abscheidet, orangegelb und wasserfrei, wenn es in heifsen Flüssigkeiten gebildet wird. Das ferridcyanwasserstoffsaure Harmin fällt in der Kälte schmutziggelb, flockig nieder und wird bei längerem Kochen ziegelroth.

Schwefelcyanwasserstoffsaures Harmin ist ein blendendweifser, aus verfilzten Nadeln bestehender, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Schwefelwassstoffsaures Harmin scheint nicht zu existiren, da Schwefelammonium aus Harminlösung nur letzteres fällt.

Schwefelsaures Harmin. 1. Neutrales: $C_{27}H_{12}N_2O_2, HO_3.SO_3 + 2\,aq.$ — Man erhält es durch Digestion von überschüssigem Harmin mit verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen des Filtrats in feinen, massenförmig zusammengruppirten Nadeln, die bei 110⁰ 2 At. Wasser = 6,31 Proc. (gef. 6,51) verlieren. Das bei 110⁰ getrocknete Salz enthält 81,65 Harmin, 14,98 Schwefelsäure (gef. 15,14) und 3,37 Wasser. — 2. Saures: $C_{27}H_{12}N_2O_2, HO \,.\, SO_3 + HO \,.\, SO_3$. Es krystallisirt aus der Auflösung des Harmins in kochendem mit überschüssiger Schwefelsäure versetztem Alkohol in ähnlicher Form wie das neutrale Salz und enthält 68, 99 Harmin, 25,32 Schwefelsäure (gef. 25,59) und 5,69 Wasser.

Salpetersaures Harmin kann entweder direct oder durch Fällung von essigsaurem Harmin mittelst verdünnter Salpetersäure oder salpetersaurem Ammoniak erhalten werden. Es ist schwerlöslich in kaltem, reinem, noch schwerlöslicher in salpetersäurehaltigem Wasser; aus einem Gemenge von Harmalin und Harmin wird durch Salpetersäure letzteres zuerst ausgefällt.

Kohlensaure Alkalien fällen aus Harminsalzen die reine Base.

Oxalsaures-Harmin. 1. Neutrales. Schwerlöslicher krystallinischer Niederschlag, der entsteht, wenn man in die kochende Auflösung von Harmin in überschüssiger Oxalsäure frischgefälltes Harmin einträgt. 2. Saures: $C_{27}H_{12}N_2O_2, HO \,.\, C_2O_3 + HO \,.\, C_2O_3 + 2\,aq.$ Krystallisirt aus der vom neutralen Salze abfiltrirten Flüssigkeit oder überhaupt aus einer Lösung des Harmins in überschüssiger Oxalsäure in feinen büschelförmig vereinigten Nadeln heraus, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind und bei 100⁰ 5,51 Proc. (gef. 5,67) Wasser = 2. At. verlieren.

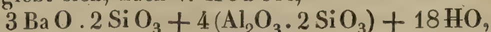
Essigsaures Harmin zersetzt sich beim Erwärmen seiner Lö-

sung unter Abscheidung der Base; krystallisirt erhält man es aus der bei gewöhnlicher Temperatur zum Syrup verdunsteten Auflösung.

Chromsaures Harmin. a. Neutrales. Vermischt man concentrirte Auflösungen von neutralem chromsauren Kali und salzsaurem Harmin, so sondert sich eine gelbe, dickflüssige, nach einiger Zeit erstarrende Masse aus, die wahrscheinlich ein Gemenge des neutralen Salzes mit Harmin ist. In der Wärme schlägt verdünntes neutrales chromsaures Kali reines, weifses Harmin nieder, das aber in der Flüssigkeit nach und nach gelb wird, sofern sich darauf etwas saures Salz absetzt. b. Saures: $C_{27}H_{12}N_2O_2$, $HO . 2CrO_3$, bildet sich immer, wenn saure Harminlösungen mit einem löslichen chromsauren Salze vermischt werden. Es verhält sich dem sauren chromsauren Harmalin ganz ähnlich und liefert beim Erhitzen, unter Zersetzung wie das letztere, eine neue, von Fritzsche noch nicht näher beschriebene Base. *Wl.*

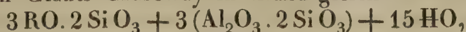
Harmonika, chemische. Wenn man Wasserstoffgas durch eine mehrere Zoll lange, an der Mündung etwa 1^{mm} weite Glasröhre austreten lässt und anzündet, wenn man alsdann über die Flamme einen Kolben, eine Retorte, oder Röhre von Glas, Metall, Holz etc. stülpt, so vernimmt man einen Ton von grofser Reinheit und um so gröfserer Stärke, je kräftiger die Gasentwickelung ist, und je gröfser man die Dimensionen wählt. Man hat diese Vorrichtung, wegen der Aehnlichkeit des Tons mit dem einer Harmonika, die chemische Harmonika genannt. Die Erscheinung ist zuerst 1777 von Higgins, später von de Luc beobachtet worden; aber Chladni hat zuerst mit Beseitigung früherer Erklärungsversuche die wahre Theorie der Erscheinung gegeben, indem er nachwiefs, dass die Luftsäule in den über die Flamme gestülpten Röhren der tönende Körper ist, und dass der Ton ganz den Schwingungsgesetzen der Luftsäulen in Pfeifen, wie sie für die Blasinstrumente überhaupt gelten, entspricht. Senkt man die Röhre tiefer über die Flamme herab, so ändert sich der Ton, weil die Schwingungsknoten ihre Stelle wechseln. Wahrscheinlich spielen die rasch auf einander folgenden Knallgasexplosionen, sowie die Verdichtungen des gebildeten Wasserdampfes eine Rolle, jedoch nur insofern, als sie ein Mittel abgeben, die Luftsäule in Schwingungen zu versetzen oder die Pfeife anzublasen. — Faraday fand, dass die Flamme aller rasch verbrennenden Gasarten oder Dämpfe diese Erscheinung hervorbringen, Wasserstoffgas am besten, nächstdem Kohlenoxydgas, ölbildendes Gas, leichtes Kohlenwassergas. Z.

Harmotom (ἁρμόζειν, zusammenfügen, anpassen), Kreuzstein. Beide Namen erhielt dies Mineral in Bezug auf die fast ohne Ausnahme vorkommende kreuzförmige Zwillingsverwachsung seiner Individuen. Man unterscheidet zwei Arten von Harmotom, nämlich Baryt-Harmotom, und Kalk-Harmotom, Phillipsit. Beide stehen sich in krystallographischer Hinsicht sehr nahe, sind aber gleichwohl durch chemische Zusammensetzung zum Theil wesentlich von einander verschieden. Als wahrscheinlichste chemische Formel für den Baryt-Harmotom ergiebt sich, nach v. Kobell,



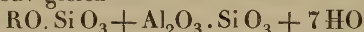
$$3\,BaO \,.\, 2\,SiO_3 + 4\,(Al_2O_3 \,.\, 2\,SiO_3) + 18\,HO,$$

während, nach Connel's Analyse, die Formel des krystallisirten Kalk-Harmotom von Giants Causeway in Irland gleich



$$3\,RO \,.\, 2\,SiO_3 + 3\,(Al_2O_3 \,.\, 2\,SiO_3) + 15\,HO,$$

und, nach Marignac's Analyse, die Formel des krystallisirten Kalk-Harmotom vom Vesuv gleich



$$RO . Si O_3 + Al_2O_3 . Si O_3 + 7 HO$$

angenommen werden muss. Beim Irländischen Kalk-Harmotom ist RO = 5,55 Kali, 4,85 Kalkerde und 3,70 Natron; beim Vesuvischen = 10,35 Kali und 6,92 Kalkerde. Dagegen giebt es aber auch Kalk-Harmotome, deren Formel-Schema genau das des Baryt-Harmotoms zu seyn scheint. Dies ist der Fall mit den Kalk-Harmotomen von Marburg und Cassel. Nach Köhler's Analysen ist hier RO = 6,50—7,22 Kalkerde und 3,95—3,89 Kali. Am richtigsten wären wohl die in ihrem Formel-Schema von dem des Baryt-Harmotom abweichenden Kalk-Harmotome (von Irland, vom Vesuv u. s. w.) ausschliefslich mit dem Namen Phillipsit zu belegen, während man unter Kalk-Harmotom nur diejenigen kalk- und kalihaltigen Harmotome verstehen sollte, welche, wie die von Marburg und Cassel, die Formel des Baryt-Harmotom besitzen. Jedenfalls dürften sowohl die krystallographischen wie die chemischen Verhältnisse mehrerer dieser Mineralien wiederholter Untersuchungen bedürfen.— Beide Arten der Harmotome, Baryt- und Kalk-Harmotom, sind farblos oder von mehr oder weniger rein weifser Farbe, durchsichtig bis durchscheinend, glasglänzend. Härte zwischen Flussspath und Apatit. Spec. Gew. des Baryt-Harmotom = 2,39—2,43, des Kalk-Harmotom = 2,16. Beide krystallisiren in rhombischen Rectangulärsäulen mit aufgesetzten Pyramiden. Einfache Krystalle sind sehr selten. Der Charakter der gedachten Zwillingsverwachsung, wie auch überhaupt die ganzen krystallographischen Verhältnisse dieser merkwürdigen Mineralien sind von verschiedenen Forschern (Mohr, Weifs, G. Rose, Breithaupt u. A.) auf verschiedene Weise ausgelegt worden. Ein näheres Eingehen auf diesen interessanten Gegenstand würde uns hier dem Gebiete der Chemie allzuweit entführen. — Alle Harmotome werden im fein gepulverten Zustande vollständig durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Es wird angegeben, dass sich hierbei die Kieselerde aus dem Baryt-Harmotom in pulverigem, aus den Kalk-Harmotomen dagegen in gallertartigem Zustande abscheide. — Der Baryt-Harmotom findet sich auf einigen Erzgängen (Andreasberg am Harz, Kongsberg in Norwegen u. s. w.) und in den Blasenräumen von Mandelsteinen (Dumbarton in Schottland, Oberstein im Birkenfeldischen u. s. w.). Der Kalk-Harmotom kommt ungleich häufiger vor, namentlich in den Blasenräumen vieler Basalte und verwandter Gesteine. *Th. S.*

Harn. Die absondernde Thätigkeit der Nieren liefert, indem sie einen Theil der beim Stoffwandel zersetzten und für die weitere Verwendung untauglich gewordenen Materien ausscheidet, ein wasserreiches Product, welches wir den Harn nennen. Die Zusammensetzung desselben ist vielfach und genau untersucht worden, sie gehört zu denjenigen Theilen der physiologischen Chemie, die am genauesten bekannt sind.

Der Harn des Menschen stellt frisch gelassen eine Flüssigkeit von bernsteingelber Farbe, bittersalzigem Geschmack und eigenthümlich aromatischem Geruch dar. Dieselbe ist schwerer als Wasser, ihr spec. Gew. schwankt von 1,005 bis 1,030 und darüber, im Mittel beträgt es nach Prout 1,0125, nach Becquerel 1,017. Der normale Harn reagirt auf freie Säure. Längere Zeit sich selbst überlassen, wird er allmälig neutral und sodann alkalisch, bekommt einen scharfen unan-

genehmen Geruch und trübt sich durch Abscheidung von Erdphosphaten (phosphorsaurer Kalkerde und Ammoniak-Magnesia). Nach und nach bildet sich in ihm kohlensaures Ammoniak, er braust jetzt mit Säuren auf und kann technisch als schwache Lauge verwandt werden. Diese Umwandlung ist die Folge der grofsen Zersetzbarkeit des Harnstoffes (vergl. diesen). Der Harn enthält eine Reihe von Bestandtheilen, welche theils wesentlich sind und constant in ihm vorkommen, theils dagegen nur ausnahmsweise in ihm gefunden werden bei pathologischen Zuständen oder nach ungewöhnlicher Zufuhr von aufsen. Zu den wesentlichen Bestandtheilen des Harns gehört:

1) Der Harnstoff. Seine Menge schwankt in hohem Grade, so dass Mittelzahlen mit einiger Sicherheit nicht festgestellt werden können. Abgesehen von dem Körpergewicht des Individuums und den, vom Verhalten desselben, Ruhe oder angestrengter Thätigkeit abhängigen Modificationen des Stoffverbrauchs, wird das Quantum der 24-stündigen Harnstoffausscheidung hauptsächlich durch die Diät bestimmt. Stickstoffreiche animalische Nahrung vermehrt sie beträchtlich, während sie bei stickstoffärmerer vegetabilischer Kost abnimmt. Werden nur stickstofffreie Nahrungsmittel eingeführt, so sinkt nach einiger Zeit die Harnstoffexcretion auf das Maafs herab, welches dem für das Bestehen des Lebens unerlässlichen Umsatze stickstoffhaltiger Körpertheile entspricht. Der Nachweis für diese Angabe lässt sich dadurch liefern, dass man Thieren längere Zeit alle Zufuhr entzieht; es sinkt dann nach zwei bis drei Tagen die Harnstoffmenge auf ein bestimmtes Quantum, welches bei fortdauernder Abstinenz längere Zeit unverändert bleibt und dem während des Lebens unvermeidlichen Verbrauche entspricht. Dieses Quantum bleibt genau dasselbe, wenn man Thieren vollkommen stickstofffreie Nahrung zukommen lässt [1]) Beim Menschen beträgt unter diesem Verhältnisse die 24stündige Harnstoffausscheidung 15 — 16,10 Grm. Werden, wie es bei der gewöhnlichen Lebensweise fast immer der Fall ist, gröfsere Mengen eiweifsartiger Substanzen mit der Nahrung eingeführt, als dem eben angegebenen Umsatzquantum entsprechen, so tritt der Ueberschuss in Form von Harnstoff wieder zu Tage; der Gehalt des Urins an dieser Verbindung steigt daher in entsprechendem Grade. Bei vegetabilischer Diät werden von ausgewachsenen Männern 22 bis 27 Grm. Harnstoff ausgeschieden, bei animalischer 52 bis 60 Grm. Der Harn ist diesem entsprechend von sehr wechselndem Gehalt an Harnstoff, wozu die Untersuchungsreihen, welche von Lecanu [2]), Becquerel [3]) und Lehmann [4]) angestellt wurden, Belege liefern. Nach Becquerel's Beobachtungen secernirt ein Mann in 24 Stunden durchschnittlich 17,537 Grm. Harnstoff, eine Frau nur 15,582 Grm. Lecanu fand bei 12tägigen an Männern, Frauen, Greisen und Kindern angestellten Untersuchungen folgende Zahlenwerthe:

---

[1]) Vergl. Frerichs, über das Maafs des Stoffwandels in Müller's Archiv für Anatomie und Physik. 1848.
[2]) Journ. de Pharm. T. XXV. Decbr. 1839.
[3]) Seméiotique des urines par Alf. Becquerel.
[4]) R. Wagner's Handwörterb. der Physiol., Art. Harn.

	im Mittel.	Schwankungen.
Bei Männern	28,05	23,15—33,05
„ Frauen	19,11	9,92—28,30
„ Greisen	8,11	3,90—12,21
„ Kindern von 8 Jahren	13,47	10,47—16,46
„ Kindern von 4 Jahren	4,50	3,71— 5,30

Die grofsen Unterschiede der Resultate jener Forscher müssen zum Theil auch auf die verschiedene Methode der Harnstoffbestimmung zurückgeführt werden.

Aufser der Diät influirt auf die Harnstoffausscheidung die Concentration des Bluts. Blutarme Individuen, Chlorotische etc. liefern auch bei derselben Diät geringere Mengen Harnstoff als andere (Becquerel's anämischer Harn). Einflüsse, durch welche der Stoffumsatz beschleunigt wird, wie anstrengende Bewegungen etc., tragen zur Vermehrung der Harnstoffexcretion bei. Entleerte Lehmann bei gewöhnlichem Verhalten 32 Grm. in 24 Stunden, so stieg das Quantum auf 45,31 bis auf 53,24 Grm., wenn er anstrengende Bewegungen machte.

2) Harnsäure ist in verhältnissmäfsig geringer Menge vorhanden. Die Ausscheidung derselben wechselt quantitativ in ähnlicher Weise, wie die des Harnstoffs. Nach Lecanu werden durchschnittlich in 24 Stunden folgende Mengen ausgeschieden:

Von	einem	20jährigen	Manne	0,995	Grm.
„	„	22	„ „	0,997	„
„	„	38	„ „	1,120	„
„	„	19	„ Mädchen	0,472	„
„	einer	43	„ Frau . .	0,454	„

Becquerel kam nach achttägiger Untersuchung des Urins von 4 Männern und 4 Frauen zu andern Resultaten. Er fand, dass die ersteren durchschnittlich in 24 Stunden 0,495 Grm., die letzteren 0,557 Grm. excerniren. Lehmann erhielt bei einem Manne mit gemischter Kost 1,183, bei einem mit animalischer 1,478, bei vegetabilischer Nahrung 1,021 und bei stickstofffreier 0,735 Grm. Die gewöhnliche Methode der Abscheidung der Harnsäure ist jedoch nicht hinreichend scharf, um vollkommne zuverlässige Resultate zu liefern.

Unter pathologischen Verhältnissen, wie bei den meisten fieberhaften Krankheiten, ferner bei vielen Dyskrasieen, wie bei der Gicht etc., nimmt die Menge der Harnsäure ansehnlich zu. Es bilden sich hier Niederschläge beim Erkalten des Harns, welche theils aus reiner Harnsäure, theils aus Verbindungen derselben mit Ammoniak, Kali, Natron und Kalkerde bestehen (vergl. Concretionen). Ueber das Zustandekommen dieser Präcipitate, sowie über die sich hier anschliefsende Frage, wie die Harnsäure im sauren Harn im Normalzustande gelöst erhalten bleibt, hat man verschiedene Ansichten aufgestellt. Man nahm bald an, dass die Harnsäure frei im Urin vorkomme, bald dagegen, dass sie an Ammoniak oder Natron gebunden sey. In neuester Zeit machte Liebig (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. L.) auf eine Thatsache aufmerksam, welche Aufklärung verspricht sowohl über die Art und Weise, wie die Harnsäure gelöst ist, als auch über die Ursache der sauren Reaction dieser Flüssigkeit. Zweibasisches phosphorsaures Natron löst Hippursäure in der Kälte und Harnsäure in der Wärme auf. Die Lösung reagirt sauer, wenn in ihr eine genügende Menge Harnsäure gelöst ist. Ein

Theil der Harnsäure schlägt sich beim Erkalten nieder; Säuren erzeugen in ihr eine neue Fällung. Heintz (Müller's Archiv 1845) suchte auf ähnliche Weise das Entstehen der harnsauren Sedimente zu erklären; die Harnsäure soll sich indess nicht, wie Liebig annimmt, als solche beim Erkalten wieder abscheiden, sondern, einen Theil der Base mit sich nehmend, im amorphen Zustande niederfallen; reine Harnsäure als krystallinisches Sediment erscheine, wenn im Harn saure phosphorsaure Salze zugegen seyen. Scherer hat dagegen mit Recht hervorgehoben, dass auch die pulverigen Sedimente zum Theil aus reiner Harnsäure bestehen. Duvernoy leitet die Präcipitation der Harnsäure von der Zersetzung des farbigen Extractivstoffs, Scherer zum Theil von der Bildung von Milchsäure aus den Extractivstoffen her.

3) Hippursäure. Neben der Harnsäure kommt, nach Liebig, auch im menschlichen Harn constant eine geringe Menge Hippursäure vor (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. L.). Bei kleinen Kindern soll diese Säure oft in gröſserer Menge gefunden werden. Unter pathologischen Verhältnissen, namentlich bei Diabetes, beobachtet man sie sehr häufig, ausnahmsweise auch bei andern Krankheiten; so sah sie Pettenkofer bei einem an Chorea leidenden Kinde, welches sich hauptsächlich von Vegetabilien nährte, Frerichs bei einem an Lungenentzündung erkrankten Manne, welcher nur schleimiges Getränk zu sich nahm. Dass Benzoesäure, Benzoeäther, Zimmtsäure und Bittermandelöl als Hippursäure wieder ausgeschieden werden, wird weiter unten berührt werden.

4) Kreatin und Kreatinin. Viele ältere Chemiker und in neuerer Zeit besonders Lehmann betrachteten die Milchsäure als einen regelmäſsigen Bestandtheil des Harns. Sie erschlossen deren Gegenwart aus dem krystallinischen Zinksalz, welches aus dem Harnextract dargestellt werden kann. Liebig suchte die Milchsäure im frischen wie im faulen Harn vergebens. Die mit Chlorzink krystallinisch sich abscheidende Substanz wurde genauer von Pettenkofer, Heintz und Liebig (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 62) untersucht. Sie besteht aus einer Verbindung von Chlorzink und Kreatinin, mit welcher gleichzeitig, je nach der Concentration des Harnextracts, wechselnde Mengen von Kreatin niederfallen. Zur Abscheidung dieser Stoffe aus dem Harne giebt Liebig folgendes Verfahren an: Der frische Harn wird mit Kalkmilch neutralisirt und dann so lange mit Chlorcalcium versetzt, als sich noch Erdphosphate ausscheiden. Die filtrirte Flüssigkeit wird bis zum Auskrystallisiren der Salze abgedampft, dann abgegossen und unmittelbar mit einer syrupdicken Lösung von Chlorzink versetzt. Nach 3 bis 4 Tagen ist ein groſser Theil der Zinkverbindung in Form gelber warzenförmiger Körner krystallisirt. Diese werden mit kaltem Wasser abgewaschen, dann in siedendem gelöst und der Lösung so lange Bleioxydhydrat zugesetzt, bis eine stark alkalische Reaction wahrnehmbar wird. Man behandelt sie jetzt mit Blutkohle und dampft zur Trockne ab. Kocht man den Rückstand mit dem 8- bis 10fachem Gewicht Alkohol, so löst sich das Kreatinin und ein Theil oder alles Kreatin auf. Letzteres krystallisirt beim Erkalten heraus, beim Concentriren der Mutterlauge auch das Kreatinin. Die Idendität beider Substanzen aus dem Harn mit denen aus der Fleischflüssigkeit wurde durch die Elementaranalyse nachgewiesen.

5) Extractivstoffe. Diese sind noch ungenügend erkannt und stellen wahrscheinlich Gemenge verschiedenartiger Verbindungen dar,

deren Isolirung bis jetzt nicht gelingen wollte. Scherer (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 57) hat aus ihnen die Harnfarbstoffe dargestellt und genauer untersucht. Dieselben werden theils durch neutrales, theils durch basisches essigsaures Bleioxyd abgeschieden, worauf der Harn farblos erscheint. Die entstandenen Bleiniederschläge werden durch Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol zersetzt, wobei die Farbstoffe sich lösen, während Chlorblei zurückbleibt. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten die Farbstoffe als bräunliche oder schwärzliche Masse, welche in reinem Wasser wenig löslich ist, nach Zusatz von freiem oder kohlensaurem Alkali aber leicht aufgenommen wird. Durch Säuren wird sie wieder niedergeschlagen. Ein Theil des Farbstoffes lässt sich nicht selten direct durch Salzsäure fällen, besonders wenn gleichzeitig Wärme angewendet wird. Die Elementaranalyse dieser Farbstoffe führte nicht zu constanten Ergebnissen. Im gesunden Harn war die Zusammensetzung:

	I. des mit neutralem essigs. Bleioxyd fällbaren:	II. des mit basisch essigs. Bleioxyd fällbaren:
C	61,31	56,65
H	6,18	4,10
N	7,03	6,25
O	25,47	33,00

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Farbstoffs blieb nicht immer derselbe. In Krankheiten, die mit Störungen der Respiration verbunden sind, stieg er; so war bei einem Falle

		I.		II.
von Lungenphthise .	C	65,25	und	58,81
	H	6,59	»	5,84
bei Typhus	C	64,43		
	H	6,30 u. s. w.		

Die Quantität der Extractivstoffe ist vielerlei Wechsel unterworfen; sie ist, nach Lehmann, im Allgemeinen geringer bei animalischer als bei vegetalischer Kost. Bei gemischter Nahrung entleerte derselbe in 24 Stunden 10,48, bei animalischer 5,14, bei vegetabilischer 16,44, bei stickstofffreier 11,84 Grm. Extractivstoffe.

6) Schleim. Der Harn ist immer mehr oder minder mit Schleim aus den Nierenbecken, Harnleitern und der Harnblase vermengt. Gewöhnlich wird derselbe erst sichtbar, wenn der Harn erkaltet; er scheidet sich dann in Form von Wölkchen aus. Der Harnschleim unterscheidet sich nicht wesentlich von den Sekreten der übrigen Schleimhäute. Als Form-Elemente enthält er Pflasterepithelien und rundliche Schleimkörperchen.

7) Salze. Diese bestehen aus Chlormetallen: Chlorkalium und Chlornatrium, schwefelsaurem Kali und Natron, phosphorsaurem Natron, phosphorsaurer Kalk- und Talkerde, endlich sind noch Spuren von Eisenoxyd und Kieselerde vorhanden. Auch Manganoxydul und Fluorcalcium wird hin und wieder mit aufgeführt. Die Salze sind sowohl ihrer Menge als auch ihrer Zusammensetzung nach grofsen Schwankungen unterworfen, weil fast alle leicht löslichen Salze, welche mit der Nahrung eingeführt werden, in den Harn übergehen. Becquerel erhielt als Mittelzahl der täglich ausgeschiedenen Menge feuerbeständiger Salze 9,751 Grm. für Männer und 8,426 Grm. für Frauen. Lehmann fand bei gemischter Diät 15,245 Grm. (Schwankungen von 9,652 bis

17,284 Grm.) Der Kochsalzgehalt des Harns richtet sich hauptsächlich nach der Diät. Bei gesunden Individuen findet man zuweilen nur Spuren, während ein anderes Mal erhebliche Mengen vorhanden sind. Die Menge der Erden beträgt, nach Lecanu, zwischen 0,029 — 1,960 Grm. Berzelius, Simon und Lehmann beobachteten nicht so bedeutende Differenzen. Der Harn kleiner Kinder ist arm an phosphorsauren Alkalien, dagegen reich an schwefelsauren Salzen. Schwefelsäure und phosphorsaure Alkalien nehmen nach heftigen Anstrengungen in Folge vermehrten Umsatzes eiweifsartiger Stoffe zu (Simon, Hofmann und Lehmann).

Der Salzgehalt des Harns im Allgemeinen sinkt in fieberhaften Krankheiten ansehnlich wegen veränderter Diät.

Der Harn zeigt nach den Tageszeiten einige Differenzen, auf welche die Alten viel Gewicht legten. Der Morgenharn (*Urina sanguinis*) erscheint specifisch schwerer und dunkler gefärbt als der über Tag gelassene. Der Urin, welcher nach dem Essen entleert wird (*Urina chyli*) verhält sich verschieden; er ist bei solchen, welche wenig trinken, schwerer und tingirter als der Harn der übrigen Tageszeiten, leichter dagegen und blässer als dieser, wenn bei der Mahlzeit viel Flüssigkeiten eingeführt werden. Die *Urina chyli* ist in der Regel reich an feuerbeständigen Salzen [1]).

Ungewöhnliche Bestandtheile des Harns.

1. Fett wurde im Harn bei abzehrenden Krankheiten hier und da gefunden. Flüchtige Fettsäuren wiefs zuerst Berzelius nach, sie kommen jedoch nicht constant vor. Lehmann fand Buttersäure und zwar häufiger bei Frauen (schwangeren und stillenden), als bei Männern.

2. Xanthin, harnige Säure ist höchst selten im Harn vorhanden, wurde bis jetzt nur in Blasensteinen gefunden.

3. Cystin (s. diese) ist ebenfalls selten; es kommt meistens in Form von Concretionen vor, mitunter auch als Sedimente bestehend aus mikroskopischen sechsseitigen Tafeln (Golding, Bird).

4. Gallenfarbstoff erscheint bei der Gelbsucht in ansehnlicher Menge im Urin. Derselbe nimmt alsdann eine intensiv gelbe, braune oder schwarzbraune Farbe an; auf Zusatz von Salzsäure färbt er sich grasgrün, Salpetersäure erzeugt den für Cholepyrrsie charakteristischen Farbenwechsel. Aufser dem Farbstoffe und dem Cholesterin, welches mitunter gesehen wurde, konnten bislang keine wesentlichen Bestandtheile der Galle im Harn nachgewiesen werden. Die Angaben über das Vorkommen der Gallensäuren und ihrer Zersetzungsproducte (Simon) erscheinen nicht ganz zuverlässig.

5. Die chemische Natur des rothen Farbstoffs, welcher im Fieberharn vorkommt, sowie des blauen (Cyanurin, Heller's Uroglaucin) und des schwarzen (Braconnot's Melanurin) Harnpigments ist noch unbekannt. Vergl. oben Scherer über die Harnfarbstoffe.

6. Eiweifs wird ziemlich oft im Harn wahrgenommen, nicht blofs bei der Bright'schen Nierendegeneration, sondern auch bei vielen anderen acuten und chronischen Krankheiten, namentlich solchen, welche auf irgend eine Weise besonders aber auf mechanischem Wege Hyperämie der Nieren veranlassen. Die Menge des Albumins ist bei der Brigth'-

---

[1]) Chambert in Compt. rend. T. XX. 1845.

schen Nieren-Degeneration oft sehr bedeutend, er beträgt hier nicht selten 20 bis 30 p. m. Neben dem Eiweifs kommt hier constant Faserstoff in Form länglicher Schläuche vor.

7. Blut findet sich im Harn unter ähnlichen Verhältnissen wie das Eiweifs. Dasselbe wird theils an der Farbe und den Reactionen der eiweifsartigen Verbindungen, theils dagegen durch die mikroskopische Untersuchung erkannt. Das Gleiche gilt auch

8. vom Eiter und vom Samen.

9. Zucker wird als Traubenzucker bei der Harnruhr in grofser Menge mit dem Urin ausgeleert. Derselbe geht wegen der Gegenwart stickstoffhaltiger Materien im Harn unter geeigneten Verhältnissen sehr bald in Milchsäure- und Weingährung über. Der Zuckerhaltige Harn zeichnet sich aus durch sein hohes specifisches Gewicht (von 1,025 bis 1,055) und den Reichthum an festen Bestandtheilen (von 60 bis 120 p. m.). Harnstoff und Harnsäure sind in der Regel, jedoch nicht immer vermindert. Die Bestimmung derselben aber ist mit grofser Schwierigkeit verbunden und wenig zuverlässig. Hippursäure ist ein gewöhnlicher Begleiter des Zuckers. Ueber die Entstehung des Zuckers beim Diabetes fehlen uns sichere Anhaltspunkte. Der gröfsere Theil bildet sich unstreitig aus den Kohlehydraten der Nahrung, was durch den Einfluss, welchen die Fleischdiät bei dieser Krankheit auf die Mischung des Harns äufsert, bewiesen wird. Es kann jedoch nach den neueren Erfahrungen über den Milchzuckergehalt von Fleischfressern (Bensch) sowie über das Vorkommen von Zucker in der Leber dieser Thiere nicht zweifelhaft bleiben, dass auch stickstoffhaltige Materien zur Entstehung des Zuckers im lebenden Organismus Veranlassung geben können.

10. Oxalsaurer Kalk wird nicht im Harn beobachtet, auch bei relativ gesunden Individuen. Gröfsere Mengen desselben geben zur Entstehung der maulbeerförmigen Oxalatsteine Veranlassung (s. Concretionen). Die Veranlassung zur Ausscheidung dieses Salzes scheint nicht immer dieselbe zu seyn. Oxalsaurer Kalk, welcher mit der Nahrung eingeführt wird, geht nicht in den Harn über. Dagegen erscheinen freie Oxalsäure und saure oxalsaure Salze an Kalkerde gebunden im Harn wieder. Eine zweite und häufigere Ursache des Erscheinens von Kalkoxalat im Harn scheint in der mangelhaften Umsetzung der Harnsäure gesucht werden zu müssen. Gröfsere Mengen von harnsauren Salzen direct in die Venen injicirt oder dem Magen einverleibt haben Sedimente von oxalsaurem Kalk zur Folge[1]). Wahrscheinlich geht hierbei die Harnsäure dieselbe Metamorphose ein, welche sie bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd erleidet: in Harnstoff, Oxalsäure und Allantoin. Eine dritte Veranlassung zur Entstehung von Kalkoxalat im Harn scheinen die, in grofser Menge eingeführten, pflanzensauren Salze abgeben zu können. Meistens kommen dieselben als kohlensaure Verbindungen im Harn zum Vorschein: ein Theil derselben kann unvollständig oxydirt als Oxalsäure austreten. (Lehmann in Wagner's Handw. der Phys. Art. Harn). Bemerkenswerth ist endlich noch die Beobachtung von Donné, dass nach Genuss Kohlensäure-reicher Flüssigkeiten, wie des Champagners, constant oxalsaurer Kalk im Harne gefunden wird.

---

[1]) Wöhler und Frerichs in Annal. der Chem. u. Pharm. März 1848.

Stoffe, welche von aufsen eingeführt im Harne wieder erscheinen.

Materien, welche zwar in das Gefäfsystem aufgenommen werden, aber für die Zwecke der Nutrition im Organismus keine oder nur eine unvollständige Verwendung finden, erscheinen im Harn wieder. Sie werden theils als solche unverändert wieder ausgestofsen, theils dagegen gehen sie vorher gewisse Umsetzungen ein. Diese letzteren sind von grofsem Interesse, weil wir aus ihnen Rückschlüsse auf die im Innern des lebenden Körpers vor sich gehenden chemischen Processe machen können.

Von den anorganischen Substanzen gehen Arsenik (Orfila und Meurer) und Eisen (Becquerel) wenigstens zum Theil in den Harn über. Orfila hat auch bei Versuchen an Thieren Gold, Silber, Zinn, Blei und Wismuth im Urin wieder gefunden, jedoch sind dies nur Ausnahmsfälle, in der Regel erscheinen sie im Harn nicht wieder. Dasselbe gilt vom Quecksilber. Jod geht als Jodammonium oder Jodnatrium in den Urin über. Die Salze mit alkalischer Base, wie die kohlensauren, kieselsauren, chlorsauren und borsauren Alkalien werden im Harn wiedergefunden, ebenso Jodkalium, Rhodankalium, Chlorbarium, Kaliumeisencyanür. Kaliumeisencyanid wird in Cyanür verwandelt, Schwefelleber zum Theil in schwefelsaures Kali, zum Theil tritt es unverändert wieder aus[1]).

Das Verhalten der organischen Materien bei ihrem Wiedererscheinen im Harn ist von ungleich gröfserem physiologischen Interesse; namentlich gilt dies von denjenigen Körpern, deren Zersetzungsproducte genauer studirt sind. Die meisten organischen Säuren gehen, nach Wöhler, unverändert in den Harn über; meistentheils erscheinen sie an Basen gebunden wieder, so Oxalsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Weinsteinsäure und Bernsteinsäure. Hiervon eine Ausnahme macht die Benzoesäure welche als Hippursäure wieder austritt. (Wöhler, Ure, Keller). Zimmtsäure wird, nach Erdmann und Marchand, in derselben Weise verändert. Die mit der Benzoesäure isomere spirige Säure dagegen geht diese Metamorphose nicht ein, sondern tritt unverändert zum Theil wahrscheinlich als Spirsäure wieder zu Tage. (Wöhler und Frerichs). Die Gerbsäure verwandelt sich nach denselben Beobachtern in Gallussäure, Brenzgallussäure und huminartige Stoffe.

Die neutralen pflanzensauren Salze werden bei ihrem Durchgange durch den Organismus zu kohlensauren Verbindungen oxydirt. (Wöhler). Der Harn wird wenig Stunden nach dem Genusse solcher Salze alkalisch, trübe und braust mit Säuren auf. Der Erfolg bleibt derselbe, wenn man die pflanzensauren Alkalien direct in die Blutgefäfse injicirt, die Umwandlung geht also hier und nicht in dem Darmkanal vor sich. Ist die Menge der aufgenommenen organisch sauren Salze sehr grofs, so tritt, nach Lehmann, ein Theil als Oxalsäure an Kalkerde gebunden wieder aus.

Von den indifferenten organischen Materien gehen die meisten Farbstoffe sowie ein Theil der Riechstoffe, nach Wöhler, unverändert oder wenig modificirt in den Harn über; Indigo, Gummigutt, Rhabarbar, Krapp, Campecheholz, rothe Rüben und Heidelbeeren geben ihre Farb-

---

[1]) Vergl. Wöhler's zahlreiche Untersuchungen in Tiedemann's Zeitschrift f. Physiol. Bd. I. S. 305.

stoffe, Baldrian, Asa foetida, Knoblauch, Bibergeil, Safran und Terpenthin ihre riechenden Bestandtheile an den Harn ab. Campher, Harze, Moschus, Alkohol, Aether, Coccusroth, Lackmus, Chlorophyll, Alkanna werden, nach Wöhler, nicht wieder gefunden.

Von den Pflanzenbasen gehen einige in den Harn unverändert über, während andere nicht als solche wieder erscheinen. Chinin wurde von Piorry, Landerer, Valle nach grofsen Gaben wiedergefunden; Auch nach kleineren Dosen (14 Gran in 24 Stunden) ist es nachweislich. Caffein konnte Lehmann nicht wiederfinden. Auch Frerichs fand davon keine Spur im Harn, nachdem er eine halbe Drachme eingenommen hatte. Wahrscheinlich verwandelt sich diese Base unter den oxydirenden Einflüssen, denen es im Blute unterworfen ist, in Alloxan und weiter in Harnstoff, wie es Rochleder bei Behandlung von Caffein mit chlorsaurem Kali und Salzsäure beobachtete. Alloxan wurde im Harn vergeblich gesucht. Nach dem Genuss von Salicin fand Lehmann constant eine das salpetersaure Eisenoxyd bläuende Substanz (spirige Säure oder Spirsäure), nach dem Phlorrhizin Hippursäure und oxalsauren Kalk. —

Blausäurefreies Bittermandelöl verwandelt sich im Organismus in Benzoesäure, diese wieder in Hippursäure, welche mit dem Harn austritt. Amygdalin, welches im Magen keine giftige Wirkung äufsert, erscheint im Urin nicht wieder, auch Hippursäure, welche aus dem Benzoylwasserstoff sich hätte bilden können, war nicht vorhanden. Peruvianischer Balsam, einem Hunde eingegeben, gab vermöge seines Zimmtsäuregehalts zur Entstehung von Hippursäure Veranlassung; aufserdem ging eine mit Salzsäure blutigroth färbende Materie über. Allantoin wird im Harn nicht wiedergefunden, auch giebt sie nicht zur Bildung von Oxalsäure Gelegenheit, was zu erwarten stand, weil sie bei der Behandlung mit Kalilauge sich in oxalsaures Ammoniak umwandelt. Rhodallin (Senfölammoniak) zersetzt sich im Organismus in derselben Weise wie beim Erhitzen mit Natronkalk; im Harn erscheint Schwefelcyanammonium; Allyl oder auch Knoblauchöl konnte nicht gefunden werden. Chinin, Anilin, Alloxantin erscheinen im Harn nicht wieder; das letzte verwandelt sich wahrscheinlich in Harnstoff, Alloxan war nicht vorhanden[1]). *F.*

Harn von Thieren. Der Harn von Carnivoren kommt im Wesentlichen mit dem des Menschen überein, er erscheint frisch gelassen klar und hellgelb; hat einen widerwärtigen Geruch und saure Reaction. Er wird sehr bald alkalisch. Die quantitativen Analysen, welche Vauquelin, Gmelin, Hieronymi u. A. mit dem Harn von Löwen, Panthern, Tigern, Wölfen etc. anstellten, haben, was sich nach bereits oben angedeutetem Einflusse der Diät auf die Zusammensetzung des Harns erwarten liefs, eine sehr grofse Menge (70 bis 132 p. m.) Harnstoff ergeben. Harnsäure und Farbstoffe sind nur spärlich vorhanden.

Der Harn der Pflanzenfresser ist von dem der Carnivoren sehr verschieden; er ist trübe, lehmicht gelb gefärbt, von unangenehmem Geruch und von alkalischer Reaction. Sein Gehalt an Harnstoff ist weit kleiner; Harnsäure fehlt in der Regel gänzlich, ist jedoch zuweilen vorhanden. (Brücke). Ausgezeichnet ist der Harn der Herbivoren durch seinen

---

[1]) Wöhler und Frerichs, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXV.

Reichthum an Hippursäure, an kohlensauren Alkalien und Erden, sowie durch den vollständigen Mangel phosphorsaurer Salze. Nur selten sind die letzteren in kleiner Menge nachweifslich.

Diese Differenzen zwischen dem Harn der Herbivoren und Carnivoren stehen in engster Beziehung zur Nahrung. Lässt man Pflanzenfresser 1 bis 2 Tage fasten, so wird ihr Harn klar und sauer, die kohlensauren Alkalien und Erden verschwinden vollständig, ein Unterschied vom Harn der unter gleichen Verhältnissen sich befindenden Fleischfresser ist nicht wahrnehmbar. (Magendie und Bernard). Die Pferde scheiden statt der Hippursäure zuweilen Benzoesäure aus. Liebig glaubte annehmen zu können, dass die Thiere während der Arbeit wegen des vermehrten Umsatzes stickstoffhaltiger Körpertheile Hippursäure, während der Ruhe dagegen Benzoesäure ausschieden.

Die Untersuchungen von Lehmann und v. Bibra[1]) stehen damit nicht ganz im Einklange. Pferde, die arbeiteten, entleerten bald Hippursäure, bald Benzoesäure. Von 30 kranken Pferden, deren Harn Lehmann untersuchte, schied eins Benzoesäure aus, alle übrigen aber secernirten Hippursäure. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Unterschied lediglich davon abhängt, ob der Harn kürzere oder längere Zeit in der Blase zurückgehalten wird. Im letzteren Falle kann sich die Hippursäure in Benzoesäure umsetzen. Der Harn von Pflanzenfressern ist im Allgemeinen reich an Extractivstoffen und Farbstoffen, die letzteren fallen unter Zusatz von Salzsäure in Form einer dunkelbraunen huminartigen Materie gleichzeitig mit der Hippursäure nieder.

Der Harn von Schweinen, welcher von Lassaigne, v. Bibra und Boussingault untersucht wurde, ist arm an Harnstoff; kohlensaure Alkalien sind bald vorhanden, bald fehlen sie, je nach der Beschaffenheit des Futters. Bei ausschliefslicher Kartoffelnahrung fand Boussingault keine Hippursäure.

Der Harn der Vögel zeichnet sich vor allen durch seinen Reichthum an Harnsäure aus, welche gewöhnlich in Form von saurem harnsauren Ammoniak vorkommt. Harnstoff ist, nach Coindet, im Harn der fleischfressenden Vögel vorhanden, in dem der pflanzenfressenden fehlt er. Aufserdem sind schwefelsaures Alkali, schwefelsaurer Kalk und Salmiak nebst unbestimmten organischen Stoffen von Fourcroy und Vauquelin nachgewiesen.

Der Harn von Schlangen besteht ebenfalls gröfstentheils aus sauren harnsauren Alkalien nebst phosphorsaurem Kalk. Cap und Henry wollen durch Sättigung der Harnsäure mit Baryterdehydrat auch Harnstoff abgeschieden haben. Berzelius fand denselben im Alkoholextract des Schlangenharns nicht.

Der Harn von Fröschen enthält Harnstoff, Kochsalz und phosphorsaure Kalkerde. Er ist von geringem spec. Gewicht.

Im Harn einer Schildkröte (*Testudo nigra*) fand Magnus viel Harnsäure und wenig Harnstoff. Der Harn von einer *Testudo tabulata*, welche einer Monate lang gehungert hatte, wurde von Marchand untersucht. Er war trübe, enthielt 34,7 Proc. des festen Rückstandes an Harnsäure und 13 Proc. Harnstoff, aufserdem wenig Schwefelsäure, viel Phosphorsäure und Chlor gebunden an Natron, Kalk und Magnesia.

---

[1]) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. LIII.

In den Excreten von Kreuzspinnen (*Epeira Diadema*) haben Will und v. Gorup Besanez [1]) eine Materie gefunden, welche die Eigenschaften des Guanins an sich trug. Schon früher wollte J. Davy im Spinnenkoth Xanthin beobachtet haben. Da das letztere viele Reactionen mit dem Guanin gemein hat, so scheint diese Angabe durch jene Untersuchung berichtigt zu seyn. Auch im sogenannten grünen Organ des Flusskrebses (*Astacus fluviatilis*) und im Bojanusschen Organe der Teichmuschel (*Anodonta*) ist eine Substanz vorhanden, die einigen Reactionen zu Folge wahrscheinlich auch Guanin ist. Bei den wirbellosen Thieren scheint hiernach das Guanin die Harnsäure und den Harnstoff der Wirbelthiere zu vertreten. *F.*

Harnbenzoësäure syn. mit Hippursäure (s. d.).

Harnfarbstoff s. Harn.

Harngries s. Concretionen. Bd. II. S. 338.

Harnige Säure und

Harnoxyd s. Xanthin und Concretionen. Bd. II. Seite 341.

Harnruhrzucker s. Traubenzucker.

Harnsäure, Lithensäure, Blasensteinsäure, *Acid. uricum, Acid. lithiacum, Acide urique*, von Scheele entdeckt, von Liebig und Mitscherlich zuerst mit übereinstimmendem Resultat analysirt.

Formel der hypothetisch wasserfreien Säure $C_5HN_2O_2$.
Formel der bei 100° getrockneten Säure HO . $C_5HN_2O_2$.

Zusammensetzung der wasserfreien Säure:

			in 100 Thln.
5 Aeq.	Kohlenstoff	375,0	40,00
1 »	Wasserstoff	12,5	1,33
2 »	Stickstoff	350,0	37,33
2 »	Sauerstoff	200,0	21,34
1 At.	wasserfr. Harnsäure =	937,5	100,00

Zusammensetzung des Harnsäurehydrats:

5 Aeq.	Kohlenstoff	375,0	35,71
2 »	Wasserstoff	25,0	2,38
2 »	Stickstoff	350,0	33,33
3 »	Sauerstoff	300,0	28,58
1 At.	Harnsäurehydrat =	1050,0	100,00

Ueber die Constitution der Harnsäure sind die Ansichten lange getheilt gewesen; Berzelius nahm dafür die Formel $C_5H_2N_2O_3$ an, und betrachtete sie als die Verbindung eines dreifach zusammengesetzten Radikals ($C_5H_2N_2$) mit 3 At. Sauerstoff, während Liebig und Wöhler [2]) diese Formel verdoppelten und, gestützt auf das Verhalten dieser Säure zu oxydirenden Körpern, wobei immer Harnstoff oder die Zersetzungsproducte desselben auftreten, sie als die gepaarte Verbindung einer hy-

---

[1]) Gelehrte Anzeigen der königl. bair. Akad. der Wissensch. Nr. 233. 1848.
[2]) Annal. d. Pharm. XXVI. S. 241.

pothetischen Säure, der Urilsäure ($C_8N_2O_4$) mit Harnstoff ansahen. Nach der einen Ansicht mussten die früher bekannten Salze als saure, nach der andern als neutrale betrachtet werden. Bensch[1]) wies später nach, dass die Formel $C_5H_2N_2O_3$ die des Harnsäurehydrats sey, und stellte eine Reihe von Salzen dar, welche nach der Formel $RO . C_5HN_2O_2$ zusammengesetzt waren. Es wurde dadurch sehr wahrscheinlich, dass die Formel $HO . C_5HN_2O_2$ der richtige Ausdruck für die Zusammensetzung der Harnsäure sey, und sie ist auch hier den Rechnungen zu Grunde gelegt, weil sie jetzt ziemlich allgemein angenommen wird. Aber Fritzsche[2]) hat eine Verbindung mit Krystallwasser erhalten, welche beim Trocknen über Schwefelsäure (nach einer Mittelzahl von 3 Versuchen) 21,5 Prc. Wasser verlor, die Formel derselben würde also $HO . C_5HN_2O_2 + 2\frac{1}{2}$ aq. $= 2 (HO . C_5HN_2O_2) + 5$ aq. seyn, welcher ein Verlust von 21,13 Proc. entspricht. Die ungerade Zahl im Wassergehalt finden wir auch bei einigen Salzen wieder, die Magnesia-Verbindung ($MgO . 2 (C_5HN_2O_2) + 7$ aq.) verliert bei 170° 5 At., das Kupfersalz bei 140° 3 At. Wasser, und die Harnsäure dürfte demnach als zweibasische Säure $2HO.C_{10}H_2N_4O_4$ zu betrachten seyn, zumal da wir keine Zersetzung derselben kennen, die sich nicht wenigstens auf diese Anzahl von Atomen erstreckt. In den neutralen Salzen würden nach dieser Ansicht beide Atome, in den sauren nur 1 Atom des basischen Wassers durch Metalloxyde ersetzt seyn.

Die Harnsäure wurde von Scheele zuerst in einigen Blasensteinen, später auch im menschlichen Harn aufgefunden. Sie ist ein Bestandtheil des Harns aller fleischfressenden, und wie es scheint auch der grasfressenden Thiere. Früher nahm man zwar an, dass sie in dem Harn der letzteren nicht vorkomme, doch ist dies von Brücke[3]) und Fownes[4]) widerlegt worden, welche sie im Rindsharn aufgefunden haben. Sie bildet ferner einen Bestandtheil der Excremente von Vögeln und Schlangen und ist selbst in den niedrigsten Thierklassen, in Schnecken, Cephalopoden und Insekten nachgewiesen worden. In den Gelenkconcretionen Gichtkranker wird sie, an Natron gebunden, angetroffen und nach Nysten[5]) kommt sie auch bisweilen in hydropischen Flüssigkeiten vor.

Aus dem Harn scheidet sie sich entweder freiwillig beim Erkalten oder auf Zusatz von Salzsäure aus, und fällt dann als graues oder röthliches Pulver zu Boden. Scheidet sie sich schon in den Harnwegen ab, so bildet sie einen Theil der Concretionen, welche unter dem Namen Harnsteine bekannt sind. Die aus Harnsäure oder harnsaurem Ammoniak bestehenden haben eine rothbraune oder braungelbe, nur selten eine weifsliche Farbe, sie sind aus dünnen concentrischen Schichten zusammengesetzt und haben einen krystallinischen oder erdigen Bruch. Von den Concretionen, welche aus phosphorsauren, oxalsauren oder kohlensauren Salzen, aus Xanthin oder Cystin bestehen, lassen sie sich dadurch unterscheiden, dass sie sich leicht in verdünnter Salpetersäure mit Aufbrausen lösen, und dass diese Lösung beim Eintrocknen in gelinder Wärme einen purpurrothen Rückstand hinterlässt, der sich in kohlensaurem Ammoniak mit tiefer Purpurfarbe wieder auflöst.

Zur Darstellung der Harnsäure verwendet man am zweckmäfsigsten die weifsen Massen, welche gröfsere Schlangen zugleich mit den Excre-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LIV. S. 189. und LXV. S. 181. [2]) Journ. f. pr. Chemie XVII. S. 56. [3]) Journ. f. pr. Chemie. XXV. S. 254. [4]) Phil. Mag. XXI. S. 383. [5]) Journ. de Chem. méd. Iuin. 1837. p. 257.

menten ausleeren, sie bestehen hauptsächlich aus saurem harnsaurem Ammoniak; aber auch aus dem Guano (den Excrementen von Seevögeln), welcher sich oft in mächtigen Lagern auf einigen Inseln der Südsee findet, und jetzt häufig als Düngungsmittel in den Handel gebracht wird, lässt sie sich mit Vortheil darstellen.

Aus Schlangenexcrementen wird sie, nach Bensch, am besten auf folgende Weise erhalten. Sie werden gepulvert, in verdünnter Kalilauge (1 Thl. Kali und 20 Thle Wasser) gelöst und so lange damit gekocht, als sich noch Ammoniak entwickelt. In die filtrirte Lösung wird ein rascher Strom von Kohlensäure geleitet, bis der anfangs gelatinöse Niederschlag eine körnige Beschaffenheit angenommen hat und zu Boden sinkt. Er besteht aus saurem harnsauren Kali, welches man abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser wäscht, bis das Waschwasser mit der zuerst abgelaufenen Lauge vermischt, getrübt wird. Das rein weiſse saure harnsaure Salz wird in verdünnter Kalilauge gelöst und die noch heiſse Lösung in überschüssige verdünnte Salzsäure gegossen, wobei die Harnsäure vollkommen rein und weiſs niederfällt. Verfährt man umgekehrt, schüttet man die Salzsäure in die Lösung des harnsauren Kalis, so wird leicht eine etwas kalihaltige Säure erhalten. Die Abscheidung des sauren harnsauren Kalis durch Kohlensäure ist so vollkommen, dass sich aus der mit Salzsäure übersättigten Mutterlauge erst nach längerer Zeit eine sehr geringe Menge von Harnsäure absetzt. Auch aus Tauben- und Hühnerexcrementen, so wie aus Harnsediment hat Bensch auf diese Weise die Harnsäure mit fast gleich günstigem Resultat abgeschieden.

Nach Braconnot werden die Schlangenexcremente zuerst mit Alkohol ausgekocht und dann mit kaltem Wasser gewaschen. Der Rückstand wird in verdünnter warmer Kalilauge gelöst, die filtrirte Lösung mit mehr kaustischem oder kohlensaurem Kali vermischt, und so weit abgedampft, bis sich harnsaures Kali, welches in einer concentrirten alkalischen Flüssigkeit unlöslich ist, abscheidet. Beim Erkalten gesteht das Ganze zu einem dicken Brei; derselbe wird auf ein Seihetuch gebracht, die alkalische Flüssigkeit, welche noch färbende Stoffe gelöst hält, davon abgegossen und der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen. Er ist harnsaures Kali, aus welchem die Harnsäure auf gleiche Weise wie oben abgeschieden wird. Noch einfacher ist es, die Schlangenexcremente, nachdem sie mit Alkohol und Wasser ausgezogen sind, mit kochendem Wasser zu vermischen, und dann unter beständigem Umrühren mit so viel kaustischem Kali zu versetzen, als eben zur Auflösung erforderlich ist. Aus der siedend heiſs filtrirten Lösung scheidet sich dann beim Erkalten das harnsaure Kali vollkommen rein und weiſs ab. Durch Verdunsten der Mutterlauge kann man noch mehr erhalten, doch ist dieses nicht weiſs und muss durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt werden.

Fritzsche empfiehlt zur Darstellung reiner Harnsäure, Schlangenexcremente, Blasensteine oder Harnsediment in concentrirter Schwefelsäure, welche bis 150° erhitzt ist, aufzulösen und aus der klar abgegossenen Lösung die Harnsäure durch allmäligen Zusatz von Wasser zu fällen. Diese Methode gründet sich auf die Eigenschaft der Harnsäure mit Schwefelsäure eine Verbindung einzugehen, die aber so lose ist, dass sie schon durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt wird. Wird die Lösung sogleich mit einer gröſseren Menge Wasser vermischt, so fallen mit der Säure auch die färbenden Stoffe nieder, setzt man aber

nur so viel Wasser hinzu, als gerade zur Zersetzung der Verbindung erforderlich ist, so kann selbst aus einer sehr stark gebräunten Lösung die Säure vollkommen rein erhalten werden. Um sie von der Mutterlauge zu befreien, wird sie zuerst mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure, zuletzt mit reinem Wasser gewaschen, worauf sie nach dem Trocknen ein rein weifses krystallinisches Pulver darstellt.

Aus dem Guano erhält man sie, nach Bensch, auf folgende Weise: Der Guano wird mit Pottasche, gelöschtem Kalk und einer hinreichenden Menge Wasser mehrere Stunden lang stark gekocht, die Lauge vom Rückstand getrennt und so weit eingedampft, bis sie zu einem dicken Brei erstarrt. Man bringt diesen noch heifs auf ein Leintuch und befreit ihn durch Pressen von der Lauge. Die gepresste Masse wird in Wasser vertheilt, mit Salzsäure zersetzt und die gefärbte rohe Harnsäure mit kaltem Wasser gewaschen. Man löst sie in verdünnter Kalilauge, dampft die Lösung zur breiigen Masse ein, und presst sie, noch ehe sie erkaltet, scharf aus. Das so erhaltene harnsaure Kali muss noch drei bis viermal nach einander mit seinem doppelten Volumen Wasser unter beständigem Umrühren gekocht und die Lauge jedesmal ausgepresst werden; sollte es auch dann noch nicht vollkommen weifs seyn, so wird es von Neuem in Kalilauge gelöst und die ganze Operation wiederholt. Aus dem völlig weifsen harnsauren Kali wird die Harnsäure durch Salzsäure abgeschieden. Die Mutterlaugen enthalten noch eine Quantität harnsaures Kali, welches durch Eindampfen gewonnen werden kann. Aus 100 Pfund Guano erhielt Bensch auf diese Weise $2\frac{1}{2}$ Pfund reine Harnsäure.

Aus Vogelexcrementen wird sie, nach Böttger, am besten durch Behandeln derselben mit Boraxlösung ausgezogen, und aus der mit verhältnissmäfsig wenig fremden Stoffen verunreinigten Lösung durch Salzsäure gefällt.

Zur Reinigung einer unreinen Harnsäure hat Wöhler auch folgendes Verfahren angegeben. Sie wird in verdünnter heifser Kalilauge gelöst und diese Auflösung so lange mit einer heifsen Salmiaklösung vermischt als noch ein Niederschlag entsteht. Die Harnsäure wird dabei vollständig als harnsaures Ammoniak abgeschieden. Es bildet anfangs einen gallertartigen, fast durchsichtigen Niederschlag, fällt aber später als rein weifses Pulver zu Boden. Es wird abfiltrirt, einige Male gewaschen und mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Die Harnsäure, nach einer der obigen Methoden dargestellt, bildet ein weifses, lockeres, aus zarten Krystallschuppen bestehendes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches feuchtes Lackmuspapier röthet. Sie ist, nach Bensch, in 1800—1900 Thln. siedendem und 14000—15000 Thln. Wasser von 20° C. löslich, dagegen ganz unlöslich in Alkohol und Aether. In den Lösungen einiger Salze, namentlich von borsaurem und phosphorsaurem Natron, ist sie weit löslicher, als in reinem Wasser. Wird die heifs gesättigte wässerige Lösung eingedampft, so scheiden sich Krystalle aus, die man unter dem Mikroskop deutlich als vierseitige Prismen erkennt. Nach Fritzsche krystallisirt sie in Verbindung mit Wasser: 2 $(HO . C_5 H N_2 O_2) + 5$ aq., wenn man sie nach Böttger's Methode mit Boraxlösung aus Taubenexcrementen auszieht, und die mit organischen Stoffen verunreinigte Lösung mit Salzsäure vermischt. Der gröfste Theil wird sehr rasch abgeschieden, ein Theil aber bleibt in Lösung und setzt sich beim ruhigen Stehen in dendritenförmig zusammengewachsenen, hellbraunen Krystallen von einigen Linien

Länge ab. Die kleineren Krystalle verlieren ihr Wasser schon an der Luft, ebenfalls die gröfseren, wenn sie unmittelbar vom Sonnenlicht getroffen oder unter eine Glocke über Schwefelsäure gebracht werden, sie werden dabei undurchsichtig und bekommen ein verwittertes Ansehen. — Aus einer von organischen Stoffen freien Lösung konnte Fritzsche nie so grofse Krystalle erhalten, wie aus der unreinen.

Es ist schon angeführt, dass die Harnsäure eine Verbindung mit Schwefelsäure eingeht. Fritzsche fand nach dem Erkalten einer Auflösung von Schlangenexcrement in erhitzter concentrirter Schwefelsäure grofse farblose Krystalle angeschossen, deren Zusammensetzung der Formel: $HO . C_5HN_2O_2 + 4(HO . SO_3)$ entsprach. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn reine Harnsäure statt Schlangenexcrement angewandt wird. Die Krystalle ziehen sehr schnell Feuchtigkeit aus der Luft an, sie erleiden dabei eine Zersetzung und werden durch ausgeschiedene Harnsäure undurchsichtig. Sie schmelzen bei 70^0 C. und fangen bei etwa 150^0 an zersetzt zu werden.

Zersetzungen der Harnsäure. 1. Durch Erhitzen. Bei der trocknen Destillation der Harnsäure entstehen zuerst kohlensaures Ammoniak und eine grofse Menge Cyanwasserstoffsäure, später ein Sublimat von Cyanursäure und Harnstoff und es bleibt als Rückstand eine stickstoffhaltige Kohle, welche etwa $1/6$ vom Gewicht der angewandten Säure beträgt. Beim Erhitzen der Harnsäure an offener Luft nimmt man den Geruch von Cyanwasserstoffsäure und zuletzt auch den der Cyansäure wahr. Wird Harnsäure mit Kali geschmolzen, oder auch lange mit einer concentrirten Kalilösung gekocht, so entweicht Ammoniak und im Rückstande findet man Oxalsäure.

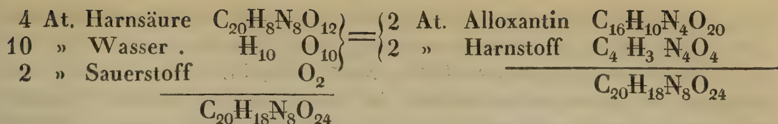
2. Durch oxydirende Körper. Durch die Einwirkung oxydirender Materien entstehen aus der Harnsäure mehrere Zersetzungsproducte, welche ihrerseits wieder durch eine grofse Verwandlungsfähigkeit ausgezeichnet sind. Die Harnsäure wird dadurch zu der Stammverbindung einer grofsen Reihe von neuen interessanten Körpern, deren Kenntniss wir hauptsächlich den Untersuchungen von Wöhler und Liebig [1]) verdanken. Die Entstehung dieser Körper kann hier nur kurz angedeutet werden, zur speciellen Kenntnissnahme muss hauptsächlich auf die Artikel Alloxan, Alloxantin, Allantoin (im Supplement) und auf Parabansäure verwiesen werden.

a. Durch Salpetersäure. Die Producte, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure entstehen, sind verschieden, je nach der Temperatur und der Concentration der Säure. Trägt man in erwärmte, sehr verdünnte Salpetersäure so lange Harnsäure in kleinen Portionen, als noch ein Aufbrausen stattfindet, so entsteht eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, welche während des Abdampfens eine zwiebelrothe Farbe annimmt. Lässt man dann erkalten, so scheiden sich harte durchsichtige Krystalle von Alloxantin ($= C_8H_5N_2O_{10}$) ab, die in Wasser nur sehr wenig löslich sind.

Bei dieser Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure treten 4 At. von der letzteren mit 10 At. Wasser und 1 At. Salpetersäure in Wechselwirkung, die Salpetersäure verliert 2 At. Sauerstoff und wird zu salpetriger Säure und aus dem Uebrigen entstehen 2 At. Alloxantin und 2 At. Harnstoff.

---

[1]) Annal. der Pharm. XXVI. S. 241.



4 At.	Harnsäure	$C_{20}H_8N_8O_{12}$	=	2 At.	Alloxantin	$C_{16}H_{10}N_4O_{20}$
10 »	Wasser .	$H_{10}\ O_{10}$		2 »	Harnstoff	$C_4\ H_3\ N_4O_4$
2 »	Sauerstoff	O_2				
		$C_{20}H_{18}N_8O_{24}$				$C_{20}H_{18}N_8O_{24}$

Die salpetrige Säure zerlegt sich ferner mit 1 At. des Harnstoffs, wodurch Ammoniak, Wasser, Kohlensäure und Stickstoff gebildet werden, von denen die beiden letzteren bei der Auflösung der Harnsäure in verdünnter Salpetersäure entweichen. — Die zuerst entstehenden Producte sind also Alloxantin, Harnstoff, Ammoniak, Wasser, Kohlensäure und Stickstoff, die Lösung wird dann noch nicht durch Ammoniak gefärbt; während des Abdampfens der sauren Lösung aber wird ein Theil des Alloxantins in Alloxan verwandelt, indem es durch Einwirkung von Salpetersäure 1 Aeq. Wasserstoff verliert, und vermischt man die durch Abdampfen zwiebelroth gewordene Lösung mit Ammoniak, so krystallisirt Murexid in prachtvoll grünen Krystallen, aus denen durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure Murexan erhalten werden kann. Beim weiteren Abdampfen der nicht mit Ammoniak vermischten Lösung erfährt aber auch das Alloxan eine Zersetzung, es entstehen Parabansäure und Oxalursäure, und die letztere zerfällt noch weiter in Oxalsäure und Harnstoff.

Nach Pelouze soll bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure auch Allantursäure entstehen.

Wird trockne Harnsäure in kalt gehaltene Salpetersäure von 1,425 specif. Gew. eingetragen, so entsteht nach einiger Zeit eine heftige Gasentwickelung; die entweichenden Gase sind Kohlensäure und Stickstoff, und nach vollendeter Einwirkung krystallisirt Alloxan ($= C_8H_4N_2O_{10}$) in so reichlicher Menge, dass die Lösung ganz davon erstarrt. Es haben sich bei dieser Zersetzung 2 At. Harnsäure mit 4 At. Wasser und 2 At. Sauerstoff aus 1 At. Salpetersäure verbunden, wodurch auf der einen Seite 1 At. salpetrige Säure, auf der andern 1 At. Alloxan und 1 At. Harnstoff entstanden sind. Der Harnstoff zerlegt sich aber mit der salpetrigen Säure auf die schon angegebene Weise, und man erhält als Endproducte aufser Alloxan und den erwähnten Gasen nur noch salpetersaures Ammoniak. Versäumt man aber das Gemisch hinreichend kalt zu halten, so entsteht keine Spur von Alloxan, indem dieses vollständig in Parabansäure verwandelt wird. Ist ein zu grofser Ueberschuss von freier Säure vorhanden und erhitzt man zum Kochen, so verschwindet das Alloxan und beim Abkühlen schiefsen prismatische oder schuppige Krystalle an, welche Oxalsäure zu seyn scheinen.

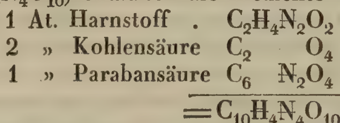
Wird zur Auflösung der Harnsäure eine Säure von 1,55 specif. Gew. angewandt, so entsteht ebenfalls Alloxan, ein grofser Theil der Harnsäure wird aber auf andere Weise zersetzt und es bleibt eine braune oder schwarze Masse zurück.

Bei der Darstellung des Alloxans mit einer Salpetersäure von 1,25 specif. Gew. erhielt Schlieper [1]) einmal zufällig das saure Ammoniaksalz einer Säure, welche er Hydurilsäure ($= 2\ HO\ .\ C_{12}H_3N_3O_9$) nennt; es gelang ihm aber nicht diese Säure zum zweiten Mal darzustellen. Auch noch eine andere Säure hat er auf ähnliche Weise erhal-

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LVI. S. 11.

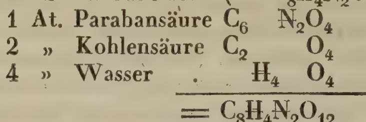
ten, er gab ihr keinen Namen, doch ist sie von ihm analysirt und nach der Formel $HO . C_{12}H_4N_2O_8$ zusammengesetzt gefunden.

Wird Harnsäure mit Beihülfe von Wärme in 8 Thln. mäfsig concentrirter Salpetersäure gelöst, und die Lösung nach vollendeter Gasentwickelung eingedampft, so krystallisiren bisweilen gleich beim Erkalten, bisweilen erst nach längerem Stehen farblose blätterige Krystalle, von denen oft die ganze Flüssigkeit erstarrt. Sie sind Parabansäure $2HO . C_6N_2O_4$, die sowohl direct aus der Harnsäure wie aus dem Alloxan durch Oxydation entstanden sein kann. 2 At. Harnsäure und 4 At. Sauerstoff ($= C_{10}H_4N_4O_{10}$) enthalten die Elemente von:



1 At. Harnstoff	.	$C_2H_4N_2O_2$
2 » Kohlensäure		$C_2 \quad O_4$
1 » Parabansäure		$C_6 \quad N_2O_4$
		$= C_{10}H_4N_4O_{10}$

oder 1 At. Alloxan und 2 At. Sauerstoff ($= C_8H_4N_2O_{12}$) zerfallen in:



1 At. Parabansäure		$C_6 \quad N_2O_4$
2 » Kohlensäure		$C_2 \quad O_4$
4 » Wasser	.	$H_4 \quad O_4$
		$= C_8H_4N_2O_{12}$

Wird die Parabansäure an eine Basis gebunden und die Lösung bis zum Kochen erhitzt, so verwandelt sich die Säure durch Aufnahme von Wasser in Oxalursäure ($= HO . C_6H_3N_2O_7$). Diese letztere enthält die Elemente von 1 At. Oxalsäure und 1 At. oxalsaurem Harnstoff, in welche sie auch zerfällt, wenn sie im freien Zustande einige Zeit lang mit Wasser gekocht wird.

b. Durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure. Vermischt man 4 Thle. Harnsäure mit 8 Thln. Salzsäure von mittlerer Stärke, und trägt in die Mischung allmälig 1 Thl. feingepulvertes chlorsaures Kali, so erwärmt sie sich, wird dünnflüssig, und die Harnsäure ist dann vollständig in Alloxan und Harnstoff verwandelt. (Schlieper). Bei richtig geleiteter Operation entweicht dabei weder Chlor noch Kohlensäure. Der innere Vorgang ist ein ähnlicher, wie bei der Bildung des Alloxans aus Harnsäure und Salpetersäure, nur erhält man hier zugleich Harnstoff, welcher im anderen Falle durch die gleichzeitig gebildete salpetrige Säure eine weitere Zersetzung erleidet und in Ammoniak, Wasser und gasförmige Producte zerfällt.

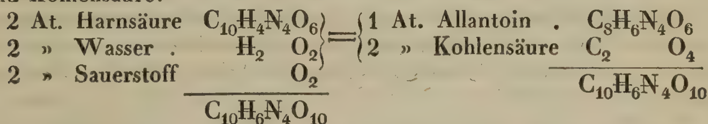
c. Durch chromsaures Kali. Durch Kochen von Harnsäure mit einer Auflösung von zweifach chromsaurem Kali erhält man eine grüne Lösung, während Kohlensäure und Ammoniak entweichen. Durch Vermischen der grünen Lösung mit Weingeist wird ein ebenso gefärbter Niederschlag erhalten und die ungefärbte Flüssigkeit hinterlässt beim Abdampfen reinen Harnstoff.

d. Durch übermangansaures Kali. Wird Harnsäure in Wasser vertheilt und eine heifse Auflösung von übermangansaurem Kali hinzugefügt, so entsteht eine Zersetzung unter lebhafter Gasentwickelung. Ist so viel übermangansaures Salz zugesetzt, dass die Flüssigkeit farblos geworden ist, und verdampft man sie bis zu einem geringen Volum, so schiefst beim Erkalten ein Kalisalz in kleinen, schneeweifsen, undurchsichtigen Prismen an. Dieses nebst Kohlensäure sind nach Gregory [1])

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXIII. S. 336.

die einzigen hier auftretenden Producte. Die Auflösung des Kalisalzes erzeugt in Baryt-, Kalk-, Blei- und Silbersalzen Niederschläge, und durch Zersetzung der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff erhält man eine Lösung, welche beim Abdampfen die Säure in sehr langen durchsichtigen Prismen liefert. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, röthen Lackmuspapier und geben, mit Ammoniak gesättigt, ein leicht krystallisirbares Salz. Beim Erhitzen des ursprünglich gebildeten Kalisalzes entweichen Blausäure und Ammoniak und der Rückstand enthält viel Cyankalium. Eine Analyse dieser Säure ist von Gregory nicht gemacht. — Es findet sich ferner eine Angabe von Gregory [1], dass die Harnsäure durch Behandlung mit übermangansaurem Kali in Harnstoff, Oxalsäure und eine neue Säure, die wahrscheinlich durch Oxydation von gleichzeitig gebildetem Allantoin entstanden sey, zerfalle.

e. Durch Kaliumeisencyanid und Kali. Trägt man in eine wässerige Lösung von neutralem harnsauren Kali bei 20⁰ C. so lange abwechselnd Kali und Kaliumeisencyanid, bis alle Harnsäure zersetzt ist, (bis auf Zusatz von Salzsäure kein Niederschlag von zweifach harnsaurem Kali mehr entsteht), so nehmen, nach Schlieper, 2 At. Harnsäurehydrat 2 At. Wasser und 2 At. Sauerstoff auf und zerfallen in Allantoin und Kohlensäure:

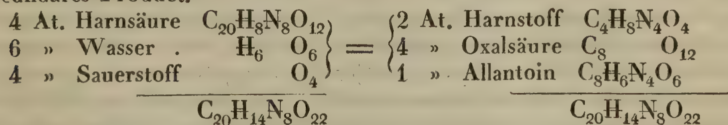


$$\left.\begin{array}{lll} 2 \text{ At. Harnsäure} & C_{10}H_4N_4O_6 \\ 2 \text{ » Wasser} & H_2\ O_2 \\ 2 \text{ » Sauerstoff} & O_2 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} 1 \text{ At. Allantoin} & C_8H_6N_4O_6 \\ 2 \text{ » Kohlensäure} & C_2\ O_4 \end{array}\right.$$

$$C_{10}H_6N_4O_{10} \qquad\qquad C_{10}H_6N_4O_{10}$$

Die Kohlensäure entweicht bei der Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit mit Salpetersäure, diese färbt sich dabei röthlich, und nach einiger Zeit scheidet sich Allantoin, ($HO . C_8H_5N_4O_5$), in Krystallen ab, die durch eine flockige ziegelrothe Substanz gefärbt sind. In der Mutterlauge finden sich noch Harnstoff und zwei neue Säuren, Hydantoinsäure und Lantanursäure, jedoch in so geringer Menge, dass sie als secundäre Producte betrachtet werden müssen.

f. Durch Bleisuperoxyd. Wird in Harnsäure, die mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und fast zum Sieden erhitzt ist, so lange feingeriebenes Bleisuperoxyd in kleinen Portionen gesetzt, bis die Masse eine bleibende helle Chocoladefarbe angenommen hat, so entstehen, nach Liebig und Wöhler, Allantoin, Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure. Die letztere entweicht, während sich die Oxalsäure mit dem Bleioxyd verbindet. L. und W. nehmen an, dass sich 4 At. Harnsäure mit 6 At. Wasser und 4 At. Sauerstoff in 2 At. Harnstoff, 4 At. Oxalsäure und 1 At. Allantoin zerlegen und betrachten die Kohlensäure als secundäres Product.



$$\left.\begin{array}{lll} 4 \text{ At. Harnsäure} & C_{20}H_8N_8O_{12} \\ 6 \text{ » Wasser} & H_6\ O_6 \\ 4 \text{ » Sauerstoff} & O_4 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll} 2 \text{ At. Harnstoff} & C_4H_8N_4O_4 \\ 4 \text{ » Oxalsäure} & C_8\ O_{12} \\ 1 \text{ » Allantoin} & C_8H_6N_4O_6 \end{array}\right.$$

$$C_{20}H_{14}N_8O_{22} \qquad\qquad C_{20}H_{14}N_8O_{22}$$

Nach Pelouze entsteht durch Oxydation der Harnsäure mit Bleisuperoxyd zugleich Allantursäure ($= C_{10}H_7N_4O_9$), und da nach seinen Versuchen das Allantoin schon in der Kälte durch Bleisuperoxyd in diese

[1]) Journ. f. pr. Chem. XXII. S. 373.

Säure und in Harnstoff zerfällt, so nimmt er an, dass der bei der Zersetzung der Harnsäure entstehende Harnstoff von zersetztem Allantoin herrühre.

g. Im thierischen Organismus. Ueber die Verwandlung, welche die Harnsäure im lebenden Organismus erleidet, sind Versuche von Wöhler und Frerichs [1]) angestellt, aus denen hervorgeht, dass sie sehr ähnlich derjenigen ist, welche durch Oxydation mit Bleisuperoxyd stattfindet. Nach dem Genuss von harnsaurem Kali oder harnsaurem Ammoniumoxyd wird der Harnstoff-Gehalt des Urins sehr vergröfsert und es bildeten sich Sedimente, welche vorzüglich aus oxalsaurem Kalk bestanden. Allantoin konnte nicht nachgewiesen werden, da dieses selbst eine Zerlegung im thierischen Organismus erleidet.

3. Durch Chlor. Trockne Harnsäure wird, nach Liebig, durch trocknes Chlorgas nicht verändert, beim Erhitzen aber verschwindet sie bis auf einen geringen kohligen Rückstand und es bildet sich eine grofse Menge von Cyansäure und Salzsäure. Nach Kodweiss entsteht dabei gleichzeitig festes Chlorcyan. Feuchte Harnsäure schwillt in einer Atmosphäre von Chlorgas auf, wobei Cyansäure und Kohlensäure entweichen; der Rückstand löst sich vollständig in Wasser, und die Lösung enthält Salmiak und Oxalsäure. Nach Pelouze wird auch Allantursäure gebildet, und leitet man Chlor im Uebermaafs in eine siedende Harnsäurelösung, so enthält sie nur noch vierfach oxalsaures Ammoniumoxyd, welches zuletzt noch eine weitere Zersetzung erfährt und in gasförmige Producte zerfällt. *Str.*

Harnsaure Salze. Die Harnsäure ist eine sehr schwache Säure, sie treibt nur schwierig die Kohlensäure aus kohlensauren Alkalien unter Bildung von zweifach kohlensauren und zweifach harnsauren Salzen. Ihre Verbindungen wurden am genausten von Bensch und Allan [2]) untersucht. Mit Alkalien und alkalischen Erden bildet sie neutrale und saure Salze, von denen die ersteren alkalisch reagiren und durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder durch Aufnahme von Kohlensäure leicht einen Theil ihrer Basis verlieren, wodurch sie in schwer lösliche saure Salze übergehen, deren Lösungen, mit Ausnahme der des Ammoniaksalzes, Lackmuspapier nicht röthen. Von ihren Verbindungen mit schweren Metalloxyden sind nur sehr wenige bekannt. Durch die charakteristische Reaction der Harnsäure mit Salpetersäure sind diese Salze leicht zu erkennen.

Harnsaures Ammoniumoxyd. Ein neutrales Salz scheint nicht zu existiren. Zweifach harnsaures Ammoniumoxyd, $\text{N}\!\!\!\text{H}_4\text{O} . \text{C}_5\text{H}\!\!\!\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}\!\!\!\text{O} . \text{C}_5\text{H}\!\!\!\text{N}_2\text{O}_2$, erhält man durch Uebergiefsen von Harnsäure mit Aetzammoniak, durch Zersetzung von harnsaurem Kali mit Salmiak, oder wenn Harnsäure in kochendem Wasser suspendirt und während des Kochens Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt wird. Die Harnsäure verwandelt sich dabei in feine nadelförmige Krystalle, welche getrocknet ein sehr leichtes weifses Pulver darstellen. Sie lösen sich in 1600 Thln. kaltem und leichter in siedendem Wasser. Die Lösungen reagiren schwach sauer und verlieren durch anhaltendes Kochen endlich vollständig ihr Ammoniak.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXV. S. 340.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LIV. S. 189. u. LXV. S. 181.

Harnsaurer Baryt. Die neutrale Verbindung, $BaO.C_5HN_2O_2 + aq.$, erhält man durch Zersetzung von Chlorbarium mit neutralem harnsauren Kali oder durch Vermischen einer siedenden Lösung von Barythydrat mit soviel in Wasser vertheilter Harnsäure, dass die Basis vorherrschend bleibt. Das Salz scheidet sich als schwerer körniger Niederschlag ab, welcher bei 100° getrocknet nach der obigen Formel zusammengesetzt ist. Bis auf 170° erhitzt, verliert er 1 At. Wasser und wird bei 180° zersetzt. Der neutrale harnsaure Baryt löst sich in 2700 Thln. kochendem und 7900 Thln. kaltem Wasser, und die stark alkalisch reagirende Lösung wird leicht durch Aufnahme von Kohlensäure zersetzt. Ein saures Salz, $BaO . C_5HN_2O_2 + HO . C_5HN_2O_2 + 2 aq.$ wird durch Vermischen einer heifsen Auflösung von saurem harnsauren Kali mit Chlorbarium erhalten; es fällt als weifses amorphes Pulver nieder und hat, bei 100° getrocknet, die obige Zusammensetzung. In Wasser, Alkohol und Aether ist es ganz unlöslich.

Harnsaures Bleioxyd. Durch Eintropfen einer verdünnten Lösung von neutralem harnsauren Kali in eine ebenfalls verdünnte kochende Lösung von salpetersaurem Bleioxyd entsteht anfangs ein gelber, später ein völlig weifser, schwerer, amorpher Niederschlag. Die Zusammensetzung des letzteren nähert sich der Formel $PbO . C_5HN_2O_2$; es ist also die neutrale Verbindung, aber wie es nach der Abweichung der Analysen im Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt scheint, mit einem fremden Körper verunreinigt. Die bei 100° getrocknete Verbindung verliert bei 150° fast nichts am Gewicht, in Weingeist und Aether ist sie vollkommen unlöslich. — Saures harnsaures Bleioxyd, $PbO . C_5HN_2O_2 + HO . C_5HN_2O_2 + aq.$, wird erhalten durch Vermischen einer gesättigten Lösung von saurem harnsauren Kali mit neutralem essigsauren Bleioxyd im Ueberschuss. Es bildet einen weifsen schweren Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein leicht zerreibliches Pulver darstellt, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist und bei 160° nichts am Gewicht verliert.

Harnsaures Kali. Neutrales harnsaures Kali, $KO.C_5HN_2O_2$, erhält man durch Eintragen von Harnsäure in verdünnte kohlensäurefreie Kalilauge, so lange sie noch ohne Beihülfe von Wärme gelöst wird, und Abdampfen der Lösung bei möglichster Vermeidung von Luftzutritt. Bei einer gewissen Concentration fängt das Salz an sich in feinen Nadeln abzuscheiden, man lässt dann etwas erkalten, giefst die Lauge von den Krystallen ab und wäscht sie zuerst mit verdünntem, zuletzt mit stärkerem Alkohol. Das erhaltene Salz ist wasserfrei, es löst sich in 44 Thln. kaltem und 35 Thln. siedendem Wasser, es hat einen ätzenden Geschmack, nimmt leicht Kohlensäure aus der Luft auf und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser allmälig. Wird in die Lösung dieses Salzes oder in eine Lösung von Harnsäure in Kali Kohlensäure geleitet, so scheidet sich saures harnsaures Kali, $KO . C_5HN_2O_2 + HO . C_5HN_2O_2$, als schwerer körniger Niederschlag ab. Es löst sich in 780—800 Thln. kaltem und in 70—80 Thln. siedendem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten theilweise als flockiger Niederschlag absetzt. Die Lösungen reagiren neutral und absorbiren keine Kohlensäure. In Alkohol und Aether ist es unlöslich.

Harnsaurer Kalk. Die neutrale Verbindung, $CaO.C_5HN_2O_2$, kann man erhalten durch Vermischen einer kochenden Lösung von Chlorcalcium mit neutralem harnsauren Kali, bis der anfangs verschwin-

dende Niederschlag bleibend zu werden anfängt, er setzt sich dann nach längerem Kochen der Lösung schwer und körnig ab; oder man trägt in Kalkwasser bei Siedhitze so lange Harnsäure, bis die Flüssigkeit anfängt sauer zu reagiren, worauf man sie mit einem gleichen Volum Kalkwasser vermischt und längere Zeit kocht. Er löst sich in 1500 Thln. kaltem und 1440 Thln. siedendem Wasser und die Lösungen reagiren alkalisch. — Saurer harnsaurer Kalk, $CaO . C_5HN_2O_2 + HO . C_5HN_2O_2 + 2$ aq., scheidet sich beim Vermischen einer Lösung von Chlorcalcium mit einer Lösung von saurem harnsauren Kali als weifser amorpher Niederschlag ab, der in 276 Thln. heifsem und 600 Thln. kaltem Wasser löslich ist.

Harnsaures Kupferoxyd. Beim Vermischen einer Auflösung von saurem harnsauren Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht ein grüner Niederschlag, der durch Kochen mit Wasser einen Theil der Harnsäure verliert und braun wird. Beim Trocknen über Schwefelsäure wird er violett, er besteht dann aus $3 CuO . 2 (C_5HN_2O_2) + 5$ aq. Bei 140^0 verliert er 5,57 Proc. oder 3 At. Wasser.

Harnsaures Lithion, $LiO . C_5HN_2O_2 +$ aq., wird als weifser körnig krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man kohlensaures Lithion mit überschüssiger Harnsäure und Wasser kocht und die filtrirte Lösung durch Abdampfen concentrirt. Es löst sich bei 50^0 C. in 60 Theilen Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder ab.

Harnsaure Magnesia. Das saure Salz, $MgO . C_5HN_2O_2 + HO . C_5HN_2O_2 + 6$ aq., erhält man durch Vermischen einer gesättigten Lösung von saurem harnsauren Kali mit schwefelsaurer Magnesia, worauf sich nach einigen Stunden warzenförmig gruppirte, seideglänzende Krystalle (ein Doppelsalz?) absetzen, aus deren Lösung in siedendem Wasser die saure harnsaure Magnesia beim Erkalten in zarten Nadeln anschiefst. Sie bilden nach dem Trocknen ein leichtes weifses Pulver, lösen sich in 150—170 Thln. siedendem und 3500—4000 Thln. kaltem Wasser, aber nicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung röthet nicht das Lackmuspapier. Bei 170^0 verliert diese Verbindung 5 At. Wasser und fängt bei 180^0 an zersetzt zu werden. — Eine Verbindung von 1 At. Magnesia mit 1 At. Säure scheint zwar zu existiren, konnte aber bis jetzt nicht rein dargestellt werden.

Harnsaures Natron, neutrales, $NaO . C_5HN_2O_2 +$ aq., wird auf gleiche Weise erhalten, wie das neutrale Kalisalz und bildet sehr harte warzenförmige Krystalle, welche sich in 77 Thln. kaltem und 85 Thln. siedendem Wasser lösen. In Alkohol ist es schwerlöslich, in Aether unlöslich. Bei 140^0 verliert es 1 At. Wasser und wird bei 150^0 zersetzt. — Das saure harnsaure Natron, $NaO . C_5HN_2O_2 + HO . C_5HN_2O_2 +$ aq., erhält man auf gleiche Weise, wie das saure Kalisalz in sehr kleinen Warzen, oder durch Vermischen einer siedenden Lösung von Harnsäure in Aetznatronlauge mit zweifach kohlensaurem Natron in zarten nadelförmigen Krystallen. Es bildet nach dem Trocknen ein leichtes weifses Pulver, welches sich in 1100—1200 Thln. kaltem und 125 siedendem Wasser löst. Die Lösung reagirt neutral. Bei 170^0 entsteht durch Verlust von 1 At. Wasser die Verbindung $NaO . C_5HN_2O_2 + HO . C_5HN_2O_2$.

Harnsaures Quecksilberoxyd fällt beim Vermischen einer Quecksilberchlorid-Lösung mit neutralem harnsauren Kali als weifses Pulver nieder, welches beim Trocknen blassgelb, beim mäfsigen Erhitzen vor-

übergehend citronengelb wird. Beim stärkeren Erhitzen wird es durch Reduction von Quecksilber schwarz, während Cyansäure und Cyanwasserstoffsäure entweichen.

Harnsaures Silberoxyd. Beim Vermischen einer Auflösung von saurem harnsauren Kali mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein gelatinöser weifser Niederschlag, welcher sich nach kurzer Zeit schwärzt. Dies geschieht sogleich, wenn die Lösung des Kalisalzes vor der Fällung erwärmt wurde. Wird nur so viel salpetersaures Silberoxyd zugesetzt, dass das harnsaure Kali vorwaltend bleibt, so schwärzt sich zwar der Niederschlag nicht, selbst wenn er getrocknet wird, er enthält dann aber eine namhafte Menge Kali, welche selbst durch anhaltendes Waschen nicht entfernt werden kann.

Harnsaurer Strontian. Die neutrale Verbindung, $SrO . C_5HN_2O_2 + 2 aq.$, auf gleiche Weise wie das Barytsalz erhalten, bildet feine sternförmig gruppirte Nadeln, welche mit 4300 Thln. kaltem und 1790 Thln. siedendem Wasser eine stark alkalische Lösung geben. Bei 160° verliert die Verbindung 2 At. Wasser, bei 170° wird sie zersetzt. Das saure Strontiansalz, $SrO . C_5HN_2O_2 + HO . C_5HN_2O_2 + 2 aq.$ wird ebenfalls wie die entsprechende Barytverbindung erhalten; es ist ein weifses amorphes Pulver, in 5300 Thln. kaltem und 2300 Thln. siedendem Wasser löslich. *Str.*

Harnsedimente. Die Niederschläge, welche sich im menschlichen Harn bilden, haben von jeher die Aufmerksamkeit der Aerzte und Chemiker auf sich gezogen und sind daher vielfach untersucht worden. Ihrer Zusammensetzung nach sind sie ziemlich gekannt; ihre Entstehungsweise entbehrt indess noch in vielen Punkten der für die Medicin in hohem Grade wünschenswerthen Klarheit. Der Grund hiervon liegt hauptsächlich in unserer mangelhaften Kenntniss des Stoffwandels. Die Metamorphosen, welche während des Lebens die organischen Materien, bevor sie nach aufsen treten, erleiden, sind nur in ihren Endgliedern erkannt, die Zwischenstufen blieben gänzlich dunkel. Ebenso wenig kennen wir die Modificationen, welche diese Reihe von Umsetzungsprocessen in Krankheiten erleiden kann, und die Bedingungen, von welchen solche abhängen, in dem Maafse, dass darauf theoretische Ansichten mit Sicherheit begründet werden könnten.

Die Harnsedimente zeigen sowohl in ihrer Zusammensetzung, als auch in ihrer Entstehungsweise mannigfache Verschiedenheiten. Wir unterscheiden folgende Arten:

1. Die harnsauren Sedimente. Sie bestehen theils aus Harnsäure, theils dagegen aus harnsauren Salzen (harnsaurem Ammoniak, Kali, Natron, Kalk- oder Talkerde). Fast immer sind sie durch einen eigenthümlichen Farbstoff röthlich gelb, oder hochroth gefärbt. (*Sedimentum lateritium*). Dieses Pigment ist wahrscheinlich eine Modification des normalen Harnfarbstoffs; vom Murexid, wofür es Prout hielt, unterscheidet es sich wesentlich. Ihrer Form nach kann man die harnsauren Sedimente in amorphe und krystallinische unterscheiden. Die amorphen bestehen gröfstentheils aus harnsauren Salzen, jedoch kommt auch, wie Scherer darthat, die freie Harnsäure in diesem Zustande vor. Golding Bird, Heintz, Schmidt u. A. halten alle amorphen Sedimente für harnsaure Verbindungen. Die Menge der gefundenen Basen entspricht indess nicht immer dieser Annahme, es giebt

amorphe harnsaure Niederschläge, welche davon weniger enthalten, als die Formel der sauren harnsauren Salze voraussetzt (vergl. Heintz in Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 55 und Scherer in Canstatt's Jahresb. für 1845). Die krystallinischen harnsauren Sedimente bestehen fast immer aus reiner Harnsäure: ihre Stammform ist das rhombische, Prisma, welches in der Regel zu einer Tafel verkürzt erscheint. Nicht selten sind die Seitenkanten zugerundet oder geradlinig abgestumpft. Rosettenförmige Aggregate sieht man häufig. Aufserdem begegnet man tonnenförmigen Cylindern. Aufser der reinen Harnsäure kommt in seltenen Fällen das harnsaure Natron krystallinisch vor und zwar in Form hexagonaler Prismen.

Die Entstehungsweise der harnsauren Sedimente ist noch keineswegs genügend aufgeklärt. Die Ursachen können verschiedener Art seyn: 1) vermehrte Bildung von Harnsäure. Sie liegt oft, indess keineswegs immer zu Grunde. Soviel wir bis jetzt vom Stoffwandel wissen, gehen die eiweifsartigen Körper durch allmälich vorschreitende Oxydation in Harnsäure und weiter in Harnstoff über. Bedingungen der vermehrten Harnsäurebildung können hiernach seyn: übermäfsige Zufuhr stickstoffhaltiger Verbindungen und mangelhafte Oxydation derselben wegen Unterdrückung von Haut- oder Lungenthätigkeit. Die klinischen Beobachtungen stimmen hiermit im Allgemeinen überein; dennoch bleibt diese Ansicht eine Hypothese, weil wir die Zwischenglieder jener Umsetzungsreihe nicht kennen. 2) Verminderung des Wassergehalts des Harns. Sie ist die Ursache, welche bei Wassersuchten, ferner zum Theil auch bei fieberhaften Krankheiten die Präcipitation der Harnsäure bedingt. 3) Vermehrung der bei der Stoffmetamorphose sich bildenden freien Säure. Schwefelsäure, Phosphorsäure, vielleicht auch noch andere organische Säuren werden im Blute gebildet und mit dem Harn ausgeschieden. Sie theilen sich mit der Harnsäure in die vorhandene Menge von Basen und können, wenn ihr Quantum zunimmt, diese austreiben. Lässt man Thiere lange Zeit fasten, so giebt der Harn beim Verbrennen eine Asche, die von freier Phosphorsäure sauer reagirt (Frerichs).

2. Sedimente von oxalsaurer Kalkerde.

Diese erscheint im Harn in Form von Quadratoctaedern gar nicht selten, theils für sich, theils in Verbindung mit Harnsäure oder harnsauren Salzen, zuweilen auch mit Erdphosphaten. Ueber ihre Entstehung vergl. Art. Harn.

3. Sedimente von Erdphosphaten.

Sie finden sich in jedem alkalischen Harn und bestehen theils aus basisch phosphorsaurer Kalkerde, theils aus phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde. Die letztere ist immer vorhanden, wo die Ursache der alkalischen Reaction in der Ammoniakentwickelung durch Harnstoffzersetzung liegt, so beim Blasencatarrh, bei Paralyse der Blase u. s. w. Sie ist leicht zu erkennen an ihrer Krystallform, dreiseitige Prismen mit abgestumpften Ecken. Bei rascher Fällung stellt sie unregelmäfsig gezähnte Blätter dar. Das Tripelphosphat ist immer verbunden mit amorpher phosphorsaurer Kalkerde, oft auch mit kohlensaurer Kalkerde. Die beiden letztern sind allein vorhanden, wenn der Harn nicht in Folge von Harnstoffzersetzung, sondern durch Genuss von kohlensau-

ren oder pflanzensauren Alkalien, wie nach Obstdiät etc., seine freie Säure verliert. Die kohlensaure Kalkerde erscheint im letzteren Falle meistens im feinkörnigen Zustande, zuweilen jedoch auch in Form rhombischer Säulen.

4. Sedimente von Cystin.

Sie sind sehr selten, Golding Bird beobachtete sie in krystallinischer Form als sechsseitige Tafeln. Man erkennt diese Niederschläge am besten an ihrem Schwefelgehalt durch Zusatz von essigsaurem Bleioxyd zu der in Kalilauge gelösten Substanz. (Liebig).

Sedimente von harniger Säure wurden bis jetzt nicht gefunden.

5. Sedimente aus organisirten Gebilden bestehend.

Als solche kommen Schleim-, Eiter-, Blutkörperchen und Samenfäden vor. Sie werden am besten durch die mikroskopische Untersuchung erkannt.

F.

Harnspiritus ist die wässerige Auflösung von kohlensaurem Ammoniak genannt, welche durch Destillation von gefaultem Harn gewonnen wird.

Harnsteine s. **Concretionen**. Bd. II. S. 338.

Harnstoff, Urenoxyd-Ammoniak, anomales cyansaures Ammoniak, *Urea*, *Urée*, wurde 1773 von Rouelle als eigenthümlicher Bestandtheil des Harns erkannt und als *Extractum saponaceum urinae* beschrieben. Von Fourcroy und Vauquelin zuerst rein dargestellt, von Prout [1]) und von Liebig und Wöhler [2]) mit übereinstimmendem Resultat analysirt.

Formel: $C_2H_4N_2O_2$.

Zusammensetzung:

				in 100 Thln.
2 Aeq.	Kohlenstoff	150	.	20,00
4 »	Wasserstoff	50	.	6,67
2 »	Stickstoff	350	.	46,67
2 »	Sauerstoff	200	.	26,66
1 Aeq.	Harnstoff =	750	.	100,00

Der Harnstoff enthält dieselben Elemente in derselben Proportion wie das cyansaure Ammoniumoxyd, und kann in der That auch aus diesem entstehen, wenn die wässerige Lösung des Salzes bei gelinder Wärme verdunstet wird. Diese merkwürdige Entstehungsweise des Harnstoffs wurde von Wöhler [3]) entdeckt, sie lieferte das erste Beispiel, dass organische Verbindungen auch aufserhalb des lebenden Organismus hervorgebracht werden können.

Berzelius betrachtete den Harnstoff, in Uebereinstimmung mit seiner Ansicht über die Constitution der Pflanzenalkalien, als eine gepaarte Ammoniakverbindung, in welcher der Paarling (Urenoxyd) die Zusammensetzung des Cyansäurehydrats habe $= NH_3, C_2HNO_2$. Er gehört demnach zu den organischen Basen, und verbindet sich auch, wie diese

[1]) Schweigg. Journ. XXII. S. 449.
[2]) Poggend. Annal. XX. S. 375.
[3]) Poggend. Annal. XII. S. 253 u. XV. S. 627.

mit Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren zu eigenthümlichen Salzen. Dumas, Gmelin und Mitscherlich zählen ihn zu den Amidverbindungen; die ersteren betrachten ihn als einen, dem Oxamid zur Seite stehenden Körper und durch 1 Aeq. Amid, welches er mehr wie das Oxamid enthält, von diesem verschieden, (Oxamid $= NH_2 + C_2O_2$; Harnstoff $= 2\,NH_2 + C_2O_2$), Mitscherlich nimmt dagegen das Atomgewicht des Harnstoffes nur halb so grofs an, er wäre demnach kohlensaures Ammoniak minus 1 At. Wasser oder Carbonamid $= NH_2 + CO$. Für die letztere Betrachtungsweise spricht sein leichtes Zerfallen in Kohlensäure und Ammoniak, wenn er mit fixen Alkalien oder starken Säuren erhitzt wird, oder auch nur seine verdünnten Auflösungen in Wasser mit Schleim, Eiweifs und ähnlichen, als Fermente wirkenden Körpern in Berührung kommen; ihr steht aber die Eigenschaft des Harnstoffs, mit Säuren Salze zu bilden, und sein dadurch ermitteltes doppelt so hohes Atomgewicht, als wichtiger Grund entgegen.

Der Harnstoff findet sich hauptsächlich im Harn höher organisirter Thiere, kommt in geringer Menge aber auch in den niederen Thierklassen vor. Nach Cap und Henry soll er stets an eine Säure gebunden seyn, die in den verschiedenen Thierklassen verschieden sei, Lecanu und Pelouze [1]) haben jedoch nachgewiesen, dass dies nicht der Fall ist, dass er vielmehr immer im freien Zustande im Harn vorkommt.

Der Harn des Menschen enthält durchschnittlich 3 Proc. Harnstoff, viel reichlicher kommt er aber im Harn gröfserer Raubthiere, namentlich in dem der Löwen und Tieger vor, aus welchem er sich, oft ohne vorheriges Abdampfen, auf Zusatz von Salpetersäure als salpetersaurer Harnstoff abscheidet.

Auch in anderen thierischen Flüssigkeiten wurde er aufgefunden, Wöhler fand ihn im menschlichen Fruchtwasser, Lecanu in den Flüssigkeiten der Nieren, Millon im humor vitreus des Auges, und Marchand in dem Inhalte einer Hydrocele, so wie in hydropischen Flüssigkeiten. Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass er auch im gesunden Blute vorkommt, doch hat er weder von Mitscherlich, Gmelin und Tiedemann noch von Marchand mit einiger Sicherheit darin entdeckt werden können. Seine Menge muss demnach äufserst gering seyn, da nach dem ersteren noch $^1/_{250}$, nach Marchand selbst noch $^1/_{400}$ im Blute durch die Reaction mit Salpetersäure nachgewiesen werden kann. — Später hat Marchand ein anderes Verfahren zu seiner Nachweisung eingeschlagen. Es ist nämlich bekannt, dass Kochsalz in Octaedern krystallisirt, wenn der Lösung auch nur eine äufserst geringe Menge Harnstoff beigemischt ist; er fällte deshalb aus 20 Pfund Venenblut einiger Kühe das Eiweifs durch Alkohol, dampfte das Filtrat im Wasserbade ab, extrahirte den Rückstand mit Wasser und, nachdem von Neuem abgedampft war, mit absolutem Alkohol und mischte die erhaltene Flüssigkeit mit einer Kochsalzlösung, worauf deutliche Octaeder anschossen. Man weifs zwar bis jetzt nicht, dass der Harnstoff diese Eigenschaft mit anderen Körpern theilt, als sicherer Beweis kann aber das Resultat dieses Versuches nicht angesehen werden. — In einigen Krankheiten, wo die Urinsecretion unterdrückt ist, hat man dagegen den Harnstoff unzweideutig im Blute nachgewiesen, Marchand fand ihn im Blute einer an asiatischer Cholera kranken Person, und nach eng-

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. XXVIII. S. 20.

lischen Chemikern soll er ebenfalls bei der Bright'schen Krankheit darin vorkommen. Dumas und Prévost fanden ihn im Blute eines Hundes, nachdem ihm die Nieren exstirpirt waren, dasselbe Resultat haben auch andere Chemiker erhalten; nach Marchand kommt er selbst in den Substanzen vor, welche nach Unterbindung der Nierennerven ausgebrochen werden.

Um den Harnstoff aus dem Harn abzuscheiden verfährt man, nach Berzelius, am besten auf folgende Weise: der im Wasserbade möglichst abgedunstete Harn wird mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, dieser gröfstentheils abdestillirt und der gelbe Rückstand in Wasser gelöst und mit Blutlaugenkohle digerirt. Die filtrirte farblose Lösung wird darauf bei 50⁰ C. mit Oxalsäure gesättigt, worauf sich beim Erkalten farblose Krystalle von oxalsaurem Harnstoff absetzen. Wird die Lösung bis 100⁰ erhitzt, so färbt sie sich dunkelbraun und der oxalsaure Harnstoff schiefst in rothen oder rothbraunen Krystallen an; doch kann er durch Auflösen und Digeriren mit Blutlaugenkohle von dem färbenden Körper getrennt werden. Die Lösung, aus welcher ein Theil des oxalsauren Harnstoffs angeschossen ist, wird in gelinder Wärme verdunstet, worauf sich neue Krystallisationen von oxalsaurem Harnstoff bilden. Fängt die Mutterlauge an sich zu verdicken und hat sie den sauren Geschmack verloren, so setzt man wieder Wasser hinzu und sättigt von Neuem mit Oxalsäure. Die gesammelten Krystalle werden mit etwas eiskaltem Wasser gewaschen, darauf in siedendem gelöst und, nachdem etwas Blutlaugenkohle zugesetzt ist, filtrirt, worauf der oxalsaure Harnstoff in schneeweifsen Krystallen anschiefst. Durch Abdampfen der Mutterlauge wird auch der noch gelöste Theil dieser Verbindung krystallisirt erhalten. — Der reine oxalsaure Harnstoff wird darauf mit fein gepulvertem kohlensauren Kalk vermischt, welcher unter Aufbrausen in oxalsauren Kalk verwandelt wird, während der Harnstoff sich auflöst. Wenn die Lösung nicht mehr auf Lackmuspapier reagirt, wird sie im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Harnstoff mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, welcher eine geringe Menge von oxalsaurem Alkali zurücklässt. Durch Verdunsten der alkalischen Lösung wird der Harnstoff krystallisirt erhalten.

Ein zweiter Weg zur Abscheidung des Harnstoffs ist folgender: Zur Syrupsconsistenz verdampfter Harn wird unter starker Abkühlung mit dem dreifachen Volum concentrirter Salpetersäure, welche frei von salpetriger Säure seyn muss, vermischt, worauf ein krystallinischer Brei von salpetersaurem Harnstoff entsteht, von welchem man nach 4—5-stündigem Stehen den flüssigen Theil mittelst eines Trichters, dessen Hals durch kleine Glasstücke verstopft ist, abtropfen lässt. Der salpetersaure Harnstoff wird dann auf einem trocknen Ziegelstein ausgebreitet, welcher die noch anhängende Säure einsaugt, darauf in sehr wenigem kochenden Wasser gelöst und von Neuem durch Salpetersäure gefällt. Die noch bräunliche Krystallmasse wird durch Pressen so viel wie möglich von der Mutterlauge befreit, wieder in Wasser gelöst, mit Blutlaugenkohle gekocht, und durch Digeriren mit kohlensaurem Baryt die Salpetersäure vom Harnstoff getrennt. Die erhaltene Harnstofflösung, welche gewöhnlich noch gelb gefärbt ist, wird im Wasserbade verdampft, der trockne Rückstand mit kaltem absoluten Alkohol ausgezogen, die Lösung mit etwas Blutlaugenkohle vermischt, der Alkohol gröfstentheils abdestillirt und der Rückstand siedend heifs filtrirt, wor-

auf der Harnstoff beim Erkalten in farblosen Krystallen anschiefst. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen noch mehr Harnstoff erhalten werden, er ist aber gewöhnlich durch eine nicht krystallisirbare Verbindung von Harnstoff mit dem Barytsalz verunreinigt.

Viel leichter und weniger kostspielig kann der Harnstoff auf künstlichem Wege dargestellt werden. Er bildet sich, aufser auf die schon angegebene Weise, bei der trocknen Destillation der Harnsäure (Wöhler), bei ihrer Zersetzung durch oxydirende Körper (L. und W.), durch Kochen einer wässerigen Lösung von Oxalursäure oder Allophansäure (L. und W.), durch Kochen von Kreatin mit Barytwasser (L.), oder wenn Oxamid in Dampfform durch ein glühendes Rohr geleitet wird (L.).

Um ihn aus cyansaurem Ammoniumoxyd darzustellen verfährt man nach Liebig's Vorschrift auf folgende Weise: Zwei Theile Blutlaugensalz und 1 Thl. Braunstein, beide fein gepulvert und vollkommen getrocknet, werden innig gemischt und auf einem Eisenblech über Kohlenfeuer zum schwachen Rothglühen erhitzt. Das Gemenge entzündet sich und verglimmt; klebt dann aber durch gebildetes cyansaures Kali leicht zusammen, was man durch häufiges Umrühren zu verhindern sucht, um der Luft freien Zutritt zu gestatten. Die erkaltete Masse wird mit kaltem Wasser ausgelaugt und die Lösung von cyansaurem Kali mit 1½ Theil trocknem schwefelsauren Ammoniak vermischt. Dies geschieht am besten auf die Weise, dass man die zuerst erhaltene concentrirte Lösung von cyansaurem Kali nicht mit der schwächeren, die durch Waschen erhalten ist, vermischt, sondern in der letzteren das schwefelsaure Ammoniumoxyd auflöst und sodann mit der concentrirten Lösung vermischt. Dabei findet eine gegenseitige Zersetzung Statt, es bilden sich cyansaures Ammoniumoxyd und schwefelsaures Kali, und waren die Lösungen hinreichend concentrirt, so scheidet sich sogleich ein Theil des letzteren als weifser Niederschlag ab, von dem die Lösung abgegossen wird. Man verdampft sie bei gelinder Wärme zur Trockne und entfernt von Zeit zu Zeit die abgeschiedene Kruste von schwefelsaurem Kali. Der Rückstand wird mit siedendem, 80—90 proc. Alkohol ausgezogen und durch Verdunsten der Lösung der Harnstoff in vollkommen farblosen Krystallen erhalten. Nach Liebig bekommt man aus 1 Pfund Blutlaugensalz fast 4 Unzen reinen Harnstoff.

Eine reichlichere Ausbeute wird erhalten, wenn 8 Thle. getrocknetes Blutlaugensalz und 3 Thle. kohlensaures Kali bei schwacher Rothglühhitze zusammengeschmolzen und 18¾ Thle. Mennige in sehr kleinen Portionen eingetragen werden. Das hierbei entstandene cyansaure Kali wird auf einen Stein gegossen, nach dem vollkommenen Erkalten in Wasser gelöst und mit einer concentrirten Lösung von 8 Thln. schwefelsaurem Ammoniumoxyd vermischt. Durch Abdampfen und Ausziehen mit starkem Alkohol wird dann wie oben der Harnstoff daraus erhalten. 8 Thle. Blutlaugensalz geben auf diese Weise 4½ Thle. Harnstoff.

Bisweilen ist die Lösung, welche das schwefelsaure Kali und den Harnstoff enthält, durch etwas Kalium- oder Ammoniumeisencyanid gelb gefärbt, dieses muss dann durch Zusatz von etwas schwefelsaurem Eisenoxydul entfernt werden, weil sonst auch der Harnstoff gefärbt erhalten wird.

Der reine Harnstoff krystallisirt aus weingeistigen Lösungen gewöhnlich in sehr langen Prismen ohne Endflächen, beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlaugen erhält man ihn aber oft in sehr gut ausgebildeten quadratischen Prismen, die auf der einen Seite von 2 Octaederflächen begrenzt sind, während auf der anderen Seite aufser 2 entgegen aufgesetzten Octaederflächen noch eine gerade Endfläche vorkommt. Das specif. Gew. der Krystalle beträgt nach Prout 1,35, sie verändern sich nicht an trockner Luft, sind geruchlos, haben einen kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack, lösen sich bei mittlerer Temperatur sehr leicht und unter Erkältung in weniger als einem gleichen Theil Wasser, bei 100° in jedem Verhältniss. Alkohol löst bei gewöhnlicher Temperatur etwa 20 Proc., in der Siedhitze mehr als sein eignes Gewicht. In Aether und ätherischen Oelen ist er fast unlöslich. Er reagirt weder sauer noch alkalisch, doch verbindet er sich mit mehreren Metalloxyden und bildet mit stärkeren Säuren salzähnliche Verbindungen. Bei 100° verliert er nichts am Gewicht, bei 120° schmilzt er und zersetzt sich bei etwas gesteigerter Hitze unter lebhaftem Aufbrausen. Farblose Salpetersäure verändert den Harnstoff nicht, selbst wenn sie in grofsem Ueberschuss zugesetzt wird; wird sie bei 60—80° davon abgedampft, so verwandelt sich ein sehr geringer Theil in salpetersaures Ammoniak. Concentrirte Salzsäure kann selbst damit gekocht werden, ohne ihn merklich zu verändern.

Zersetzungen. 1) Durch Erhitzen. Wird Harnstoff in einem Oelbade längere Zeit auf 150 — 170° erhitzt, so entweichen sehr langsam Ammoniak und Wasserdämpfe und im Halse des Kolbens setzt sich ein Sublimat von unzersetztem Harnstoff ab. Nach einiger Zeit hört die Gasentwickelung auf und es scheidet sich ein weifses Pulver ab, wodurch die geschmolzene Masse breiförmig wird. Siedendes Wasser nimmt daraus etwas Cyanursäure und Biuret auf, während ein weifser pulverförmiger Körper zurückbleibt, welcher nach Wöhler und Liebig zu den Mellanverbindungen gehört und dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_6H_4N_4O_4$ ausgedrückt wird. Wird der Harnstoff einer etwas stärkeren Erhitzung ausgesetzt, bis kein kohlensaures Ammoniak mehr entweicht und der Rückstand fest wird, so besteht dieser hauptsächlich aus Cyanursäure.

2) Durch Alkalien. Durch Erhitzen mit geschmolzenem Kalihydrat zerfällt der Harnstoff fast vollständig in Kohlensäure und Ammoniak. Die Zersetzung geht anfangs sehr leicht vor sich, zuletzt muss aber das Gefäfs fast rothglühend werden, ehe die Gasentwickelung aufhört. Der Rückstand besteht aus kohlensaurem Kali, ohne die geringste Spur von Cyankalium (Dumas).

3) Durch Säuren. Wird Harnstoff mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so zerfällt er, unter Aufnahme von 2 At. Wasser, geradeauf in Ammoniak, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet, und in frei werdende Kohlensäure (Dumas). Ragsky [1]) und Heintz [2]) haben dies Verhalten benutzt, um den Harnstoff quantitativ im Harn zu bestimmen.

Kommt salpetrige Säure mit Harnstoff in Berührung, so zerfällt er in salpetrigsaures Ammoniak und Cyansäure, welche sich bei schwacher

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LVI. S. 29.

[2]) Poggend. Annal. LXVI. S. 114. und LXVIII. S. 393.

Erwärmung in kohlensaures Ammoniak, Wasser und Stickgas zerlegen. (L. und W.) Nach Millon zerfällt 1 At. Harnstoff mit 2 At. salpetriger Säure in Kohlensäure, Stickgas und Wasser.

4) In wässeriger Lösung zersetzt sich völlig reiner Harnstoff nicht, selbst nicht bei Siedhitze; enthält die Lösung aber organische Substanzen, wie Schleim, Eiweiſs und ähnliche Stoffe, so verwandelt er sich sehr rasch in kohlensaures Ammoniak. Dies ist die Ursache, weshalb anfangs sauer reagirender Harn nach kurzer Zeit geröthetes Lackmuspapier bläut und übelriechend wird. Wird eine wässerige Lösung von Harnstoff, in ein an beiden Enden zugeschmolzenes Glasrohr eingeschlossen, im Oelbade über 100⁰ erhitzt, so verwandelt er sich langsam in kohlensaures Ammoniak (Pelouze); schneller und vollständig erfolgt, nach Bunsen[1]), die Zersetzung bei 220⁰—240⁰, und er gründet darauf seine Methode den Harnstoff quantitativ im Harn zu bestimmen, welche von allen die sicherste und bequemste zu seyn scheint.

Verbindungen. Der Harnstoff kann sich mit Basen, Säuren und Salzen verbinden, ohne jedoch deren saure oder basische Eigenschaften zu neutralisiren. Die Verbindungen mit Basen sind noch nicht näher untersucht, man weiſs nur, dass aus den Lösungen einiger Metalloxyde, die mit Harnstoff vermischt sind, auf Zusatz von etwas Alkali harnstoffhaltige Niederschläge gefällt werden. Zu Säuren verhält er sich ganz wie eine organische Base, bei seiner Vereinigung mit Sauerstoffsäuren nimmt er die Elemente von 1 Aeq. Wasser, bei der mit Salzbildern 1 Aeq. Wasserstoff auf, welche ohne Zerstörung der Verbindung nicht ausgetrieben werden können. Mit schwächeren Säuren scheint er sich nicht zu verbinden; die Angabe von Cap und Henry, dass er mit Milchsäure, Harnsäure und Hippursäure Salze bilde, haben Lecanu und Pelouze nicht bestätigt gefunden. Die Verbindungen mit Salzen sind von Werther[2]) entdeckt worden, er stellte sie sowohl mit Sauerstoffsalzen wie mit Chlormetallen dar, doch ist die Kraft, mit welcher sie zusammengehalten werden, nur äuſserst schwach, und sie scheint nur dann Statt zu haben, wenn das Lösungsvermögen der Salze und des Harnstoffs in Wasser oder Alkohol ziemlich gleich ist. Verbindungen mit dem salpetersauren Salz von Kali, Ammoniak, Baryt, Strontian und Queksilberoxydul hervorzubringen gelang ihm nicht, eben so wenig mit Chlorkalium, Salmiak, Chlorbarium und Chlorstrontium.

Schwefelsaurer Harnstoff wird, nach Cap und Henry, erhalten durch Vermischen einer concentrirten Lösung von 100 Thln. oxalsaurem Harnstoff mit 125 Thln. reinem schwefelsauren Kalk. Nach gelindem Erwärmen wird das 4—5fache Volumen Alkohol zugesetzt und die filtrirte Lösung verdampft, worauf die Verbindung in körnigen oder nadelförmigen Krystallen anschieſst.

Salpetersaurer Harnstoff, $C_2H_4N_2O_2,HO.NO_5$ (Regnault), scheidet sich beim Vermischen einer Harnstofflösung mit reiner concentrirter Salpetersäure in weiſsen Schuppen und Prismen ab, die durch Umkrystallisiren in groſsen glänzenden Blättern erhalten werden. Er verändert sich nicht an der Luft, schmeckt rein sauer und löst sich

[1]) Annal. d. Chem. und Pharm. LXV. S. 375.
[2]) Journ. f. pr. Chem. XXXV. S. 51.

leicht in Wasser und Alkohol. Er kann, nach Fehling, bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden, hält man ihn aber sehr lange bei dieser Temperatur, so verliert er fortwährend am Gewicht, ohne dass dieses zuletzt constant würde. Nach und nach kommt er in Schmelzung und man sieht deutlich Gasblasen entweichen. Schneller geht diese Zersetzung bei 120° vor sich; die entweichenden Gase bestehen aus 1 Maafs Kohlensäure und ½—⅓ Maafs Stickgas, später fast nur aus Kohlensäure. Erhitzt man salpetersauren Harnstoff in einer Retorte auf 152°, so entsteht, nach Wiedemann[1]), plötzlich eine sehr heftige Gasentwickelung und die entweichenden Gase sind Kohlensäure und Stickoxydul, gemengt mit kohlensaurem Ammoniak. Die Temperatur der in Zersetzung begriffenen Masse steigt dabei bis fast 200°, selbst wenn alles Feuer bei anfangender Gasentwickelung entfernt wird. Ist diese beendigt, so besteht der Rückstand hauptsächlich aus salpetersaurem Ammoniak, dem etwas Cyanursäure und Biuret beigemengt sind, die aber bei fortgesetzter Erhitzung ebenfalls verschwinden.

Salzsaurer Harnstoff, $C_2H_4N_2O_2 . HCl$, wird erhalten, wenn man über Harnstoff bei 100° so lange trocknes Chlorwasserstoffgas leitet, als dieses noch absorbirt wird, und das überschüssige Gas durch einen Luftstrom austreibt. Diese Verbindung wurde von Hagen entdeckt und von Krutsch analysirt, sie bildet in der Wärme eine blassgelbe öläbnliche Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen, weifsen, harten Masse erstarrt. An der Luft wird er schnell feucht und zerfliefst zu einer sehr sauer reagirenden Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure abdunstet. Mit Wasser übergossen zerfällt er sogleich in Harnstoff und freie Salzsäure, von siedendem absoluten Alkohol wird er gelöst, ein Theil der Verbindung aber zersetzt sich und beim Erkalten der Lösung scheiden sich einige Krystalle von Salmiak aus.

Oxalsaurer Harnstoff, $C_2H_4N_2O_2, HO . C_2O_3 + 2 aq.$, (Marchand), schiefst in dünnen langen blätterigen Krystallen an, wenn mäfsig concentrirte Lösungen von Harnstoff und Oxalsäure mit einander vermischt werden. Er löst sich sehr leicht in siedendem Wasser, weniger in kaltem und in Alkohol. Bei 110° verliert er sein Krystallwasser, stärker erhitzt schmilzt er, kommt in's Sieden und zersetzt sich wie reiner Harnstoff. Die Oxalsäure zerfällt dabei in Kohlensäure und Kohlenoxyd. Mit oxalsaurem Alkali scheint der oxalsaure Harnstoff Doppelsalze zu bilden.

Cyanursaurer Harnstoff, $C_2H_4N_2O_2, 2HO . C_6HN_3O_4$, wurde von Kodweiss entdeckt und von Wiedemann analysirt; er entsteht durch Kochen von Cyanursäure mit einer gesättigten Harnstofflösung, worauf er beim Erkalten in feinen Nadeln anschiefst. Er löst sich ziemlich leicht in Alkohol und zerfällt mit Salpetersäure in salpetersauren Harnstoff und Cyanursäure. Auch bei der trocknen Destillation der Harnsäure wird diese Verbindung, gemengt mit andern Körpern, erhalten.

Salpetersaure Salze und Harnstoff. 1) Salpetersaures Silberoxyd und Harnstoff. Beim Vermischen concentrirter kalter oder bis 50° erwärmter wässeriger Lösungen von gleichen Aequivalenten Harnstoff und salpetersaurem Silberoxyd scheiden sich, nach

[1]) Poggend. Annal. LXXIV. S. 67.

Werther, augenblicklich grofse glänzende rhombische Prismen mit schiefer Endfläche aus, und wird die noch übrige Lösung neben Schwefelsäure im luftleeren Raume verdunstet, so schiefsen bis auf den letzten Tropfen diese Krystalle an. Ihrer Zusammensetzung entspricht die Formel: $AgO . NO_5 + C_2H_4N_2O_2$. Sie lösen sich ohne Zersetzung in kaltem und heifsem Wasser und ebenso in Alkohol. Wird aber die wässerige verdünnte Lösung anhaltend gekocht, so wird ein Theil der Verbindung zersetzt, sie trübt sich, und während des Erkaltens schiefst cyansaures Silberoxyd in langen prismatischen Krystallen an. Wird die Doppelverbindung erhitzt, so schmilzt sie, es entweichen anfangs ammoniakalische, später saure rothe Dämpfe und beim schnellen Erhitzen zerlegt sie sich unter Feuererscheinung und Detonation, wobei metallisches Silber zurückbleibt. Wird die concentrirte Lösung mit starker Salpetersäure vermischt, so entsteht ein Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff, doch kann dieser dadurch nicht vollständig ausgeschieden werden; durch Oxalsäure werden dagegen selbst sehr verdünnte Lösungen zersetzt. Durch Aetznatron entsteht in der Alkohollösung ein gelber harnstoffhaltiger Niederschlag, der beim Kochen schwarz wird.

Werden wässerige Lösungen von 1 Aeq. Harnstoff und 3—4 Aeq. salpetersaurem Silberoxyd vermischt und im luftleeren Raume verdunstet, so krystallisirt zuerst die vorige Verbindung, dann eine Verbindung von 1 Aeq. Harnstoff mit 2 Aeq. salpetersaurem Silberoxyd und zuletzt reines Silbersalz. Die Verbindung $2 (AgO . NO_5) + C_2H_4N_2O_2$ bildet grofse glänzende rhombische Prismen mit grader Endfläche und verhält sich beim Erhitzen, zu Säuren und zu Alkalien ganz wie die frühere.

2) Salpetersaurer Kalk und Harnstoff, $CaO . NO_5 + 3 (C_2H_2N_2O_2)$, schiefst aus den vermischten wässerigen Lösungen beider Körper, wenn sie unter dem Recipienten der Luftpumpe verdunstet werden, in glasglänzenden, an der Luft zerfliefsenden Krystallen an. Beim Erhitzen verhalten sie sich wie die Silber-Verbindungen, beim Vermischen der Lösung mit Oxalsäure entsteht ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk und oxalsaurem Harnstoff, durch Zusatz von kohlensäurefreiem Alkali entsteht keine Trübung.

3) Salpetersaure Talkerde und Harnstoff, $MgO . NO_5 + 2 (C_2H_4N_2O_2)$, erhält man in grofsen glänzenden, rhombischen Prismen mit schiefer Endfläche, wenn alkoholische Lösungen von salpetersaurer Magnesia und Harnstoff vermischt und im luftleeren Raume verdunstet werden. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und ziehen aus der Luft sehr begierig Feuchtigkeit an. Bei 85° schmelzen sie zu einem durchsichtigen Liquidum, welches erst nach längerer Zeit wieder erstarrt; in höherer Temperatur zersetzten sie sich ganz wie die Kalkverbindung. Weder die wässerige noch die alkoholische Lösung wird beim Kochen verändert, durch Salpetersäure lässt sich selbst aus der concentrirten Lösung nicht aller Harnstoff abscheiden, durch Oxalsäure und kohlensäurefreie Kalilauge entstehen keine Niederschläge.

4) Salpetersaures Natron und Harnstoff, $NaO\ NO_5 + C_2H_4N_2O_2 + 2\ aq.$, entsteht beim Vermischen sehr concentrirter, heifser wässeriger Lösungen von salpetersaurem Natron und Harnstoff zu gleichen Aequivalenten, und scheidet sich beim Erkalten in langen prismatischen Krystallen aus. Sie verwittern langsam an der Luft,

werden bei 120⁰ wasserfrei und verhalten sich bei stärkerem Erhitzen ganz wie die früheren Verbindungen. Die wässerige Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen, war aber die Verbindung bei 120⁰ getrocknet, so schiefst aus der Lösung beim langsamen Verdunsten zuerst salpetersaures Natron, dann Harnstoff an. Durch Salpetersäure und Oxalsäure entstehen keine Niederschläge.

Chlormetalle und Harnstoff. 1) Chlornatrium und Harnstoff, $NaCl + C_2H_4N_2O_2 + 2$ aq., krystallisirt in sehr glänzenden rhombischen Prismen mit schiefer Endfläche, wenn kalt gesättigte Lösungen von gleichen Atomen Chlornatrium und Harnstoff abgedampft werden. Die Krystalle schmelzen bei 60—70⁰ und verlieren schon bei 100⁰ ihr Krystallwasser. Sie zerfliefsen an der Luft, lösen sich leicht in Wasser und werden durch absoluten Weingeist zersetzt. Aus der concentrirten Lösung wird der Harnstoff durch Salpetersäure und Oxalsäure gefällt.

2) Quecksilberchlorid und Harnstoff, $2(HgCl) + C_2H_4N_2O_2$. Diese Verbindung bildet sich, wenn Quecksilberchlorid und Harnstoff in siedendem absoluten Weingeist gelöst und vermischt werden, und schiefst beim Erkalten in schwach perlmutterglänzenden, plattgedrückten, krummflächigen Krystallen an. Sie sind in kaltem Wasser wenig löslich und werden durch kochendes zersetzt. Auch die Lösung in Alkohol kann nicht ohne Zersetzung abgedampft werden. Sie schmelzen bei 128⁰ und werden bei 130⁰ zersetzt. Aus der erstarrten Masse kann dann durch absoluten Weingeist Sublimat und eine geringe Menge Salmiak ausgezogen werden und es bleibt ein Rückstand, welcher sich im Wesentlichen wie Quecksilberchlorid-Amid verhält. Durch Salpetersäure oder Oxalsäure wird die Lösung der Verbindung nicht gefällt, durch Kali entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag.

Str.

Harnstoff, quantitative Bestimmung desselben. Zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs können zwei Wege eingeschlagen werden, entweder man scheidet ihn aus dem Harn ab und bringt ihn für sich oder in Verbindung mit einer Säure zur Wägung, oder man berechnet seine Menge aus den Zersetzungsproducten, die er mit Säuren oder beim Erhitzen liefert.

Früher war der erstere Weg der allgemein gebräuchliche und es lassen sich auch auf diese Weise ziemlich genaue Resultate erhalten. Nach Lehmann's Versuchen kann selbst aus einer Lösung, die nur zwischen 3 bis 4 Proc. Harnstoff enthält, dieser fast vollständig als salpetersaures Salz abgeschieden werden, wenn die Lösung mit dem doppelten Volumen concentrirter Salpetersäure von 1,322 spec. Gewicht vermischt, bis 0⁰ abgekühlt und einige Zeit der Ruhe überlassen wird.

Da aber der Harn fremde Materien enthält, die bei der Abscheidung des Harnstoffs hindernd einwirken, so kann er auf so einfache Weise nicht daraus abgeschieden werden; in diesem Falle muss vorher ein grofser Theil der den Harnstoff begleitenden fremden Stoffe entfernt werden, was am besten auf folgende Weise geschieht:

Eine gewogene Menge frischen Harns wird auf dem Wasserbade zur Syrupsconsistenz abgedampft, mit dem vierfachen Volum Alkohol von 93 Proc. vermischt und die weingeistige Lösung, nachdem sie sich vollkommen geklärt hat, abfiltrirt und der Rückstand anhaltend mit Alkohol von derselben Stärke gewaschen. Das Filtrat wird auf etwa ⅕ seines

Vol. abgedampft und, vollkommen erkaltet, mit dem 1½fachen Vol. farbloser Salpetersäure von mindestens 1,3 spec. Gew. vermischt, worauf man das Gemisch noch eine Zeit lang in kaltem Wasser stehen lässt, dann den salpetersauren Harnstoff auf einem Filter sammelt und zwischen Fliefspapier und Ziegelsteinen auspresst. Der erhaltene salpetersaure Harnstoff ist noch gefärbt und enthält aufserdem fremde Salze eingemengt. Man nimmt ihn deshalb nach dem Trocknen vom Filter, wäscht dieses mit so viel lauwarmem Wasser aus, dass die erhaltene Flüssigkeit gerade zur Lösung des salpetersauren Harnstoffs hinreicht, fügt sogleich ½ Vol. concentrirter Salpetersäure hinzu, kühlt dann einige Zeit gut ab, sammelt den salpetersauren Harnstoff auf einem bei 110⁰ getrockneten Filter, presst ihn aus wie früher, trocknet wieder bei 110⁰ und wägt. Die Formel des salpetersauren Harnstoffs ist $= C_2H_4N_2O_2 . NO_5 + aq$; in 100 Thln. sind demnach 48,78 Proc. reiner Harnstoff enthalten.

Auch durch Oxalsäure kann der Harnstoff auf ähnliche Weise fast vollständig als oxalsaures Salz aus dem Harn abgeschieden werden (s. d. v. Art.), doch gewährt diese Methode keine Vortheile.

Will man den Harnstoff als solchen wägen, so vermischt man die wässerige Lösung des salpetersauren Salzes mit so viel kohlensaurem Kali (oder die Lösung des oxalsauren Harnstoffs mit kohlensaurem Kalk), als zur Abscheidung der Säure erforderlich ist, verdampft bei gelinder Wärme, zieht den Rückstand wiederholt mit kaltem absoluten Alkohol aus, dampft in einem gewogenen Gefäfs ab, trocknet bei 100⁰ und wägt.

Genauere Resultate werden erhalten, wenn man die Menge des Harnstoffs aus seinen Zersetzungsproducten bestimmt.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt er, unter Aufnahme von 2 At. Wasser geradeauf in Kohlensäure und Ammoniak ($C_2H_4N_2O_2 + 2HO = 2 CO_2 + 2NH_3$), die Kohlensäure entweicht und das Ammoniak verbindet sich mit Schwefelsäure und Wasser zu schwefelsaurem Ammoniumoxyd, aus welchem das Ammonium als Platinsalmiak abgeschieden und aus dessen Gewicht (oder aus dem Gewicht des beim Glühen zurückbleibenden Platins) die Menge des Stickstoffs und also auch die des zersetzten Harnstoffs berechnet werden kann. Ragsky und Heintz haben auf diese Zersetzung ihre Bestimmung des Harnstoffs gegründet; sie ist aber mit einem kleinen Fehler behaftet, indem auch ein Theil der Extractivstoffe des Harns zur Bildung von schwefelsaurem Ammoniak Veranlassung giebt, und dieser Fehler wird noch vergröfsert, wenn der Harn zugleich Albumin, Blut oder Casein enthält.

Bunsen's Methode gründet sich auf die Eigenschaft des Harnstoffs, sich in wässeriger Lösung beim Erhitzen über 100⁰ in kohlensaures Ammoniak zu verwandeln. Er vermischt deshalb den Harn mit einer ammoniakalischen Chlorbariumlösung, erhitzt ihn in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre im Oelbade auf 210 — 240⁰ C., wägt den gebildeten kohlensauren Baryt und berechnet daraus die Menge des Harnstoffs. Diese Methode ist leicht auszuführen und übertrifft die übrigen an Genauigkeit. Hippursäure und Benzoesäure geben unter diesen Umständen keinen kohlensauren Baryt und ebensowenig die im Thierkörper allgemein verbreiteten Stoffe. Die Harnsäure erleidet zwar eine ähnliche Zersetzung, doch wird diese schon vor dem Versuch abgeschieden. Die Extractivstoffe des Harns sind ohne wesentlichen Einfluss.

Die bei den erwähnten Methoden nöthigen Vorsichtsmaafsregeln sind folgende:

a. Bestimmung des Harnstoffs durch Zersetzung mit Schwefelsäure. Man füllt ein Glas, das etwa 25 Grm. Wasser fasst, mit Harn, bestreicht den Rand desselben mit Talg, um das Herablaufen der Flüssigkeit beim Ausgiefsen zu verhindern, bedeckt es mit einem Deckglase und bestimmt sein Gewicht. Man giefst darauf 6—8 Grm. des Harns in ein Becherglas, wägt das zugedeckte Gläschen von Neuem, giefst den Inhalt in ein zweites Becherglas und wägt wieder.

Man erfährt auf diese Weise genau das Gewicht der beiden Quantitäten des Harns. Die kleinere Menge wird zur Abscheidung der Harnsäure mit etwas Salzsäure vermischt, 24 Stunden lang an einen kühlen Ort gestellt, filtrirt, mit etwa $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefelsäure vermischt und über einer kleinen Spiritusflamme abgedampft, bis die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Harnstoff beginnt, was durch die anfangende Kohlensäure-Entwickelung erkannt wird. Das Gefäfs wird dann mit einem Uhrglase bedeckt und auf dieselbe Weise zu erhitzen fortgefahren, bis die Gasentwickelung beendet ist. Das Uhrglas wird darauf mit etwas Wasser abgespült, der Inhalt des Gefäfses auf ein kleines Filter gebracht und das Filtrat in einer kleinen Porcellanschale abgedampft, bis fast alles Wasser verdunstet ist. Man setzt darauf etwa 20 Tropfen Salzsäure, eine hinreichende Menge Platinchlorid und eine Mischung von 1 Th. Aether und 4 Th. Alkohol hinzu und mischt alles gut durcheinander. Ist die Flüssigkeit, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, farblos oder nur schwach gelb gefärbt, so muss noch etwas Platinchlorid hinzugefügt werden. Nach 8—10 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, mit ätherhaltigem Alkohol gewaschen, getrocknet und sammt dem Filter geglüht. Der Inhalt des Tiegels wird wiederholt mit kochender verdünnter Salzsäure ausgezogen, bis das Filtrat beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterlässt, darauf das Filter nebst Inhalt verbrannt, geglüht und gewogen. Nach Abzug der Filterasche erhält man auf diese Weise die Menge des Platins, welche der Menge des Kalis, Ammoniaks und Harnstoffs im Harn entspricht.

Die zweite gröfsere Quantität des Harns wird sogleich mit Platinchlorid und dem vierfachen Volum absoluten Alkohols und Aethers vermischt, der entstandene Niederschlag nach 8—10 Stunden abfiltrirt, getrocknet, geglüht, wie vorhin mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und gewogen. Das Gewicht des Platins entspricht dem Kali- und Ammoniakgehalt des Harns. Die Differenz der auf 100 Th. Harn berechneten, nach den beiden Versuchen gefundenen Platinmengen giebt diejenige Menge Platin an, die der in 100 Thln. Harn enthaltenen Quantität Harnstoff entspricht, und da für 1 At. Harnstoff 2 At. Platin erhalten werden, so entsprechen 100 Th. Platin 30,44 Th. reinem Harnstoff.

b. Bestimmung des Harnstoffs nach Bunsen's Methode. Man wägt in einer Digerirflasche etwa 30—40 Grm. Harn ab, giefst 8—10 Grm. einer möglichst concentrirten Chlorbariumlösung, die mit etwas Ammoniak vermischt ist, hinzu, verkorkt die Flasche, schüttelt, filtrirt, nachdem sich der entstandene Niederschlag abgesetzt hat, durch ein gewogenes, nicht benetztes Filter und lässt durch einen langhalsigen, unten zu einer Spitze ausgezogenen Glastrichter 25—30 Grm. davon in eine starke, unten zugeschmolzene, gewogene Glasröhre fliefsen, welche gegen 3 Grm. festes, chemisch reines Chlorbarium enthält und

deren Wände oberhalb des Niveaus der eingefüllten Flüssigkeit man sorgfältig vor Benetzung bewahrt. Die Röhre wird dann von Neuem gewogen und dadurch das Gewicht der zum Versuche dienenden Flüssigkeit erfahren, darauf 1—1½ Zoll oberhalb der Flüssigkeit vor einer Glasbläserlampe zugeschmolzen und in einem Oelbade 3—4 Stunden lang auf 220—240° erhitzt. Nach dem Erkalten schneidet man die Glasröhre durch einen Feilschnitt ein und sprengt sie vermittelst der Sprengkohle ab, bringt die ausgeschiedenen Krystalle von kohlensaurem Baryt auf ein Filter, wäscht sie mit kohlensäurefreiem Wasser und bestimmt ihr Gewicht. — Der auf einem gewogenen Filter gesammelte Barytniederschlag, welcher beim Vermischen des Harns mit der ammoniakalischen Chlorbariumlösung entstanden war, wird ebenfalls vollständig mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Bezeichnet man die angewandte Harnmenge mit A, das Gewicht der angewandten Chlorbariumlösung mit B und den abgeschiedenen Niederschlag mit b, so beträgt das Gesammtgewicht der Flüssigkeit, von welcher man etwa 25—30 Grm. zum Versuch anwandte $A + B - b$, d. h. das Gewicht des Harns plus dem der Chlorbariumlösung minus dem Gewicht des Niederschlags.

Das Gewicht des kohlensauren Baryts, welchen die ganze Harnmenge gegeben haben würde (x), erfährt man demnach durch folgende Gleichung, in der das Gewicht der zum Versuch angewandten Flüssigkeit mit C, des erhaltenen kohlensauren Baryts mit c bezeichnet werden möge:

$$C : c = (A + B - b) : x,$$

oder setzt man für diese Buchstaben bestimmte Werthe: $A = 30$, $B = 10$, $b = 0{,}7$, $C = 20$ und $c = 2$ Grm. so hat man:

$$20 : 2 = (30 + 10 - 0{,}7) : x \; (= 3{,}144)$$

30 Grm. Harn lieferten also 3,144 Grm. kohlensauren Baryt und demnach würden 100 Grm. desselben 10,48 Grm. kohlensauren Baryt gegeben haben, denn

$$30 : 3{,}144 = 100 : 10{,}48$$

und da endlich aus 1 At. Harnstoff 2 At. kohlensaurer Baryt entstehen, 1 Gewichtstheil des letzteren also 0,4041 Th. Harnstoff entspricht, so entsprechen 10,48 Th. 3,187 Th. Harnstoff:

$$1 : 0{,}3041 = 10{,}48 : 3{,}187.$$

Der untersuchte Harn würde demnach 3,187 Proc. Harnstoff enthalten haben.

Eine dritte Methode, den Harnstoff aus seinen Zersetzungsproducten zu bestimmen, ist von Millon[1]) in Vorschlag gebracht. Er vermischt den Harn mit salpetrigsaurem Quecksilberoxydul, welches vorher in Salpetersäure gelöst ist, fängt die, durch gegenseitige Zersetzung des Harnstoffs und der salpetrigen Säure entstehende Kohlensäure in einem Kalirohre auf, und berechnet aus ihrem Gewichte die Menge des Harnstoffs. Diese Methode zeichnet sich durch grofse Einfachheit aus, sie giebt aber, nach Versuchen, welche zu ihrer Prüfung angestellt wurden, kein genügendes Resultat.

Str.

---

[1]) Compt. rend. XXVI. 119.

Harnzucker s. **Traubenzucker.**

Harringtonit. Ein zeolithartiges Mineral von Portrush in Irland, welchem nach Thomson's Analyse die Formel $3\,RO.2\,SiO_3 + 3(Al_2O_3.SiO_3) + 6\,HO$ zukommt. RO ist in derselben = 10,68 Kalkerde und 5,56 Natron. In dieser Beschaffenheit des Gliedes RO scheint der einzige chemische Unterschied zwischen dem Harringtonit und dem Brevicit (einem zeolithartigen Mineral von Brevig in Norwegen) zu bestehen, bei welchem nach Sondén's Analyse RO = 10,32 Natron, 6,88 Kalkerde und 0,21 Talkerde ist. *Th. S.*

Hartharze s. **Harze.**

Hartin und

Hartit s. **Harze, fossile.**

Hartmanganerz. Das natürlich vorkommende Manganoxyd, Mn_2O_3, erhielt diesen Namen wegen seiner bedeutenden Härte, durch welche es sich vor anderen Manganerzen auszeichnet. Der gewöhnlichere Name desselben ist Braunit (s. d.). *Th. S.*

Hartriegelöl. Aus den Kernen von *Cornus sanguinea* werden ungefähr 17 Proc. fettes, nicht trocknendes, hellgrünes, dickes, nicht unangenehm schmeckendes, wenig riechendes Oel gewonnen. Es brennt schön, dem Olivenöl wenig nachstehend, ohne Rufs und Geruch. In Trient wird es häufig benutzt. *V.*

Harze, *Resinae.* Die Harze gehören zu den allgemeinsten näheren Bestandtheilen des Pflanzenreiches; sie finden sich, wie die ätherischen Oele, und meist auch in Verbindung mit diesen, in den verschiedensten Pflanzentheilen, und werden nicht selten durch Drüsen und andere Excretionsorgane, als nicht weiter tauglich zur Ernährung der Pflanzen, ausgeschieden. Bisweilen lagern sie sich auch in einzelnen Zellen oder in Höhlungen im Zellgewebe ab oder quellen aus sehr harzreichen Pflanzen aus zufälligen oder absichtlich gemachten Verletzungen hervor.

Diese hervorgequollenen Massen sind nie reine Harze, sie sind, wie bei den Pinus-, Abies- und Copaifera-Arten, Auflösungen von Harzen in ätherischen Oelen und werden in diesem Falle mit dem Namen Balsame belegt, oder sie sind mit Gummi, Schleim und anderen Pflanzenstoffen gemengt und heifsen dann Gummi- oder Schleimharze. Diese letzteren entstehen durch Eintrocknen des s. g. Milchsaftes, welcher nicht selten in krautartigen Gewächsen angetroffen wird.

Die Balsame sind anfangs dickflüssig, bleiben sie aber längere Zeit mit der Luft in Berührung, so nehmen sie durch Verdunstung oder Oxydation des beigemischten ätherischen Oels bald an Consistenz zu und gehen allmälig in festere Harzmassen über. Sind diese bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde, so heifsen sie Hartharze, bleiben sie knetbar, was gewöhnlich von zurückgehaltenem ätherischen Oel oder Wasser herrührt, so werden sie Weichharze genannt.

Um die Balsame und Weichharze von ätherischem Oel zu befreien, unterwirft man sie am zweckmäfsigsten mit Wasser einer Destillation, wobei sich das Oel mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, während das Harz zurückbleibt. Aus Gummi- und Schleimharzen, so wie aus Pflan-

zentheilen, welche mit Harzen imprägnirt sind, lassen sie sich mit Alkohol ausziehen; die Lösung wird dann mit Wasser vermischt, und nachdem der Alkohol abdestillirt worden, wird das ausgeschiedene Harz gesammelt und durch gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade von anhängendem Wasser befreit.

Auch im Mineralreiche werden Körper angetroffen, deren Eigenschaften ganz mit denen der Pflanzenharze übereinstimmen; sie verdanken ihren Ursprung offenbar einer untergegangenen Pflanzenwelt und werden deshalb mit dem Namen fossile Harze bezeichnet.

Als generische Kennzeichen der Harze betrachtet man ihre Unlöslichkeit in Wasser, ihre Löslichkeit in Alkohol, ihre Schmelzbarkeit in gelinder Wärme und ihre Zersetzbarkeit in höherer Temperatur, wobei sie einen kohligen Rückstand hinterlassen. In Bezug auf ihre Löslichkeit in Alkohol weichen sie aber in hohem Grade von einander ab, einige lösen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grofser Leichtigkeit, andere nur bei Siedhitze und andere werden selbst von siedendem Alkohol kaum angegriffen. Die in kaltem Alkohol unlöslichen Harze nannte Bonastre *Sousresines* (Unterharze, Halbharze). Auch in Aether, in ätherischen und fetten Oelen und in Schwefelkohlenstoff sind viele Harze löslich. Sie sind alle Nichtleiter der Elektricität und werden durch Reiben negativ elektrisch.

Die natürlich vorkommenden Harze sind immer Gemenge von verschiedenen einfachen Harzen, sie sind nie krystallinisch, gewöhnlich durch fremde Materien gelb oder braun gefärbt und haben durch diese Verunreinigungen oft Geruch und Geschmack. Ueber ihre Zusammensetzung ist vorzüglich von Unverdorben mehr Licht verbreitet worden. Er wies nach, dass sie sich schon durch verschiedene Lösungsmittel, durch kalten und siedenden Weingeist, Aether, Terpentinöl oder Petroleum in einfache Harze zerlegen lassen, und dass in den Fällen, wo zusammenvorkommende Harze in ihrer Löslichkeit nicht sehr von einander abweichen, ihre Verbindungen mit Basen zu ihrer Trennung benutzt werden können. Dieser Weg wird auch noch jetzt zur Zerlegung natürlicher Harzgemenge eingeschlagen, wobei hauptsächlich das Bleioxydhydrat, neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd und essigsaures Kupferoxyd Anwendung finden.

Die aus einem natürlichen Harzgemenge abgeschiedenen einfachen Harze sind im vollkommen reinen Zustande farblos, geruchlos und geschmacklos, und mehrere können aus der weingeistigen Lösung krystallisirt erhalten werden. Bei mittlerer Temperatur sind sie gewöhnlich hart und haben dann einen glänzenden muschlichen Bruch, bei der Siedhitze des Wassers erweichen sie und werden zähe und klebend. Ihr specif. Gew. variirt zwischen 0,92—1,2. Sie verbrennen mit stark leuchtender rufsender Flamme und liefern bei der trockenen Destillation etwas sauer reagirendes Wasser, flüssige Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure und brennbare Gase, wobei eine geringe Quantität einer porösen glänzenden Kohle zurückbleibt. In kalter concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich ohne Zersetzung und können durch Wasser wieder gefällt werden; von heifser Schwefelsäure werden sie zerstört. Salpetersäure wirkt sehr heftig darauf ein, es entstehen, je nach der ungleich lange fortgesetzten Einwirkung, verschiedene Producte und als Endproduct wird gewöhnlich Oxalsäure erhalten. Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure werden sie in

geringer Menge gelöst und können durch Wasser wieder abgeschieden werden.

Durch ihr Verhalten zu Basen zerfallen die Harze in zwei grofse Gruppen, in solche, welche deutlich saure Eigenschaften besitzen, in weingeistiger Lösung das Lackmuspapier röthen und mit Salzbasen salzähnliche Verbindungen bilden, und in solche, welche nicht auf Lackmuspapier reagiren und sich nicht mit basischen Oxyden vereinigen können. Die ersteren besitzen ganz die Eigenschaft von wirklichen Säuren, man hat deshalb auch einige derselben als solche bezeichnet, so z. B. die beiden Harze, in welche sich das gemeine Fichtenharz zerlegen lässt, Pininsäure, das in Alkohol lösliche Harz von *Pinus maritima*, Pimarsäure, das in Steinöl lösliche Copaivaharz, Copaivasäure etc.

Unverdorben theilte die Harze in Bezug auf ihr Verhalten zu basischen Körpern in vier Klassen, die drei ersten umfassen die sauren, die vierte die indifferenten Harze. Er unterschied: 1. Stark elektronegative Harze. Diese röthen in weingeistiger Lösung das Lackmuspapier, lösen sich leicht in Ammoniak, und die Lösung kann verdunstet werden, ohne ihr Ammoniak gänzlich zu verlieren. 2. Mittelmäfsig elektronegative Harze. In diese Klasse gehört die bei weitem gröfste Anzahl derselben. Ihre weingeistigen Lösungen röthen ebenfalls das Lackmuspapier, sie lösen sich in Ammoniak, aber schon nach viertelstündigem raschen Kochen haben sie ihr Ammoniak gänzlich verloren und fallen aus der Lösung nieder. Sie treiben in der Wärme die Kohlensäure aus dem kohlensauren Natron, und ihre weingeistige Lösung wird durch essigsaures Kupferoxyd gefällt. 3. Schwach elektronegative Harze. Sie röthen in weingeistiger Lösung nur beim Erwärmen das Lackmuspapier, sie lösen sich weder in Ammoniak noch in kohlensaurem Natron, doch werden sie von kaustischem Kali und Natron gelöst. Die weingeistige Lösung wird nicht durch essigsaures Kupferoxyd aber wohl durch essigsaures Bleioxyd gefällt. 4. Indifferente Harze röthen weder das Lakmuspapier, noch verbinden sie sich mit kaustischen Alkalien.

Die Verbindungen der Harze mit Basen werden Resinate genannt. Die Resinate der Alkalien, die Harzseifen, sind in Wasser löslich und die Lösungen schäumen wie Seifenwasser; sie unterscheiden sich aber von den Seifen der fetten Säuren dadurch, dass ihre Lösungen im concentrirten Zustande keinen Seifenleim bilden, und dass sie sich nicht durch Kochsalz daraus abscheiden lassen. Die Verbindungen mit alkalischen Erden sind gewöhnlich schwerlöslich, und die mit eigentlichen Erden und Metalloxyden unlöslich in Wasser, oft aber löslich in Alkohol, Aether oder ätherischen Oelen.

Werden die Harze aus ihren Verbindungen mit Basen durch eine Säure abgeschieden, so nehmen sie Wasser auf, welches die Stelle der Base vertritt und bei 100° noch nicht ausgetrieben werden kann. Diese Hydrate der Harze sind gewöhnlich etwas löslich in Wasser und nehmen an der Luft leicht Sauerstoff auf, wodurch sie in elektro-negativere Harze übergehen.

Auch mit ätherischen Oelen scheinen einige saure Harze eigenthümliche, den gepaarten Säuren ähnliche Verbindungen bilden zu können, so verbindet sich der venetianische Terpentin und der Copaivabalsam mit Basen ohne Abscheidung von ätherischem Oel, und auf Zusatz einer Säure scheiden sich diese Balsame unverändert wieder ab.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Harze und der zugleich

mit ihnen vorkommenden ätherischen Oele, so bemerkt man leicht, dass ein gewisser Zusammenhang zwischen ihnen stattfindet, und werden andererseits ätherische Oele der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so nehmen sie Sauerstoff auf, werden dickflüssiger und gehen zuletzt in harzähnliche Körper über. Man hat deshalb angenommen, dass alle Harze aus vorher gebildetem ätherischen Oel entstanden sind, doch muss dabei bemerkt werden, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, irgend ein natürlich vorkommendes Harz auf künstlichem Wege aus einem ätherischen Oel hervorzubringen; es scheint deshalb zu ihrer Bildung die Mitwirkung des lebenden Pflanzenorganismus durchaus nothwendig zu seyn. Die Harzbildung kann aber nicht in einer einfachen Oxydation der ätherischen Oele bestehen, vielmehr scheint damit immer eine Wasserbildung auf Kosten von ein oder mehreren Aeq. Wasserstoff des Oels verbunden zu seyn. Die Sylvinsäure z. B., ein mit dem Terpentinöl in den Pinus-Arten gemeinschaftlich vorkommendes Harz, besteht aus $C_{40}\,H_{30}\,O_4$, und man kann sie aus 2 At. Terpentinöl ($C_{40}\,H_{32}$) entstanden betrachten durch Aufnahme von 6 At. Sauerstoff und Verlust von 2 At. Wasser.

Heldt[1]) hat folgende Gesetze der Harzbildung aufgestellt:

I. Eine Reihe von Harzen entsteht, indem aus der Zusammensetzung der zugehörigen ätherischen Oele eine gewisse Anzahl von Wasserstoff-Aequivalenten in Form von Wasser abgeschieden und ersetzt wird durch eine, dem ausgeschiedenen Wasserstoff aequivalente Menge von Sauerstoff. — Die auf diese Weise gebildeten Harze nennt Heldt Verwesungsproducte der ätherischen Oele; sie sind auf gleiche Weise entstanden wie die Essigsäure aus Alkohol, oder wie die Benzoesäure aus Bittermandelöl. Heldt rechnet hierher auch das Anemonin, Eugenin, Santonin und ähnliche Körper, deren Eigenschaften aber nicht mit denen übereinstimmen, welche man bis jetzt als charakteristisch für die Harze angesehen hat.

II. Eine zweite Klasse von Harzen entsteht nach dem Gesetz I. unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente des Wassers in das Verwesungsproduct des ätherischen Oels. Die hierher gehörenden Harze sind meist indifferent und sowohl in Alkohol wie in Aether löslich.

III. Die dritte Klasse der Harze entsteht ebenfalls nach dem Gesetz I. unter gleichzeitiger Aufnahme von Sauerstoff in das Verwesungsproduct des Oels; sie sind demnach reine Oxyde dieses Verwesungsproducts. — Der gröfste Theil der hierher gehörenden Harze verbindet sich mit Basen ohne Abscheidung von Wasser, und zwar scheint die Verwandtschaft zu basischen Oxyden um so gröfser zu seyn, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Mit dem Sauerstoff-Gehalt steigt zugleich ihre Löslichkeit in Alkohol und Aether.

IV. Die zur vierten Klasse gehörenden Harze entstehen nach dem Gesetz III. unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser in das Oxydationsproduct. Sie verbinden sich mit Basen ohne Abscheidung von Wasser.

V. Eine fünfte Klasse von Harzen entsteht endlich durch Aufnahme von Wasser in die Zusammensetzung der ätherischen Oele.

Diese Gesetze erscheinen jedoch durch die Beispiele, welche Heldt dafür angeführt hat, noch nicht hinreichend unterstützt; erst

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXIII. 48.

durch neue sorgfältig ausgeführte Analysen von Harzen und der zugleich mit ihnen vorkommenden ätherischen Oele, vorzüglich aber durch Analysen von Harzen, die auf künstlichem Wege aus ätherischen Oelen hervorgebracht sind, kann über ihre Gültigkeit entschieden werden.

Man hat einigen einfachen Harzen besondere Namen gegeben, wofür schon einige Beispiele angeführt sind; wollte man aber jedem einfachen Harze, welches aus einem natürlichen Gemenge abgeschieden werden kann, einen besonderen Namen beilegen, so würde dadurch die Uebersicht über diese Körper aufserordentlich erschwert werden. Die Zahl der natürlich vorkommenden Harze ist schon sehr grofs, und es sind unter diesen einige bekannt, die in fünf und mehr einfache zerlegt werden können. Um diese zusammenzuhalten ist es nothwendig, mit dem Namen zugleich an die Stammharze zu erinnern, und Unverdorben hat deshalb für die einfachen Harze die Namen der Gemenge beibehalten und sie nur durch vorgesetzte Buchstaben von einander unterschieden. Er wählte dazu die Buchstaben des römischen Alphabets, und diese Bezeichnungsweise ist auch ziemlich allgemein in Anwendung gebracht, nur mit der von Berzelius vorgeschlagenen Abänderung, statt des römischen das griechische Alphabet anzuwenden. Die Buchstaben dieses Letzteren bieten nämlich gewisse Vortheile, sie sind bestimmte Namen, die in allen Sprachen geschrieben werden können, und man kann sich ihrer also bedienen, ohne sie mit Buchstaben zu verwechseln, die zur Bezeichnung von Unterabtheilungen etc. gebraucht werden. Man schreibt demnach Alphaharz, Betaharz, Gammaharz etc. des Copals, der Benzoe, des Gummilacks etc. und wählt für die elektronegativsten Harze die ersten Buchstaben des Alphabets. *Str.*

Harze, fossile, Erdharze heifsen gewisse fossile Substanzen, die hauptsächlich in Braunkohlen- und Torflagern vorkommen, und von denen viele in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung mit den Harzen unserer noch jetzt lebenden Pflanzen so nahe übereinstimmen, dass ihre Abstammung von einer vorweltlichen Vegetation nicht bezweifelt werden kann.

Gleichwie aber die Pflanzen, von denen sie abstammen, bereits eine Umwandlung erlitten haben, so sind auch diese Harze oft schon theilweise oder ganz zersetzt, und es kommen deshalb mit wirklichen fossilen Harzen auch solche Substanzen vor, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, die also ihrer Natur nach eigentlich nicht hierher gerechnet werden dürfen. Gewöhnlich hat man aber in dieser Beziehung keinen ganz strengen Unterschied gemacht, und dieses ist insofern zu entschuldigen, weil die Zusammensetzung vieler der hierher gehörenden Harze noch nicht mit einiger Sicherheit bekannt ist. Oft lässt es sich nicht verkennen, dass nur Gemenge von Harzen oder Kohlenwasserstoffen analysirt sind, und eine übersichtliche Zusammenstellung dieser fossilen Substanzen, ohne Rücksicht auf ihre Zusammensetzung, dürfte deshalb auch hier als zweckmäfsig erscheinen, indem dadurch ein Mittel zu ihrer leichteren Vergleichung gegeben wird.

Asphalt, Bernstein und Guyaquillit sind schon früher abgehandelt worden, die übrigen sollen hier in alphabetischer Ordnung auf einander folgen.

Berengelit soll in der Provinz St. Juan de Berengela, ungefähr 100 Meilen von Arica in Amerika in grofser Menge vorkommen.

Er wurde von Johnston[1]) untersucht. Formel: $C_{40} H_{30} O_7$. Er hat eine dunkelbraune, in's Grünliche fallende Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur hart, harzglänzend und hat einen muschligen Bruch. Geruch eigenthümlich unangenehm, beim Schmelzen aber angenehm werdend. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether, ebenfalls in verdünnter heifser Kalilauge. Die weingeistige Lösung wird durch Ammoniak milchig getrübt.

Branchit[2]) bildet mit Chalcedon und Eisenkies kleine Adern in Braunkohle bei Monte Vaso in Toscana. Er ist hart, durchsichtig, farblos, fettig anzufühlen, geruch- und geschmacklos. Spec. Gew. 1,0. Er schmilzt bei 75° C. und erstarrt amorph. Er verbrennt ohne Rückstand und krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in zarten Blättchen.

Elaterit (elastisches Erdpech, schwarzes Erdharz) kommt besonders ausgezeichnet zu Castleton in Derbyshire auf Bleiglanz-Gängen im Bergkalk mit Kalkspath und Flussspath vor, ferner zu Montrelais unweit Nantes in Frankreich im Kohlensandsteine, und zu Woodbury in Connecticut in einem bituminösen Kalksteine. Er ist sehr weich, elastisch wie Kautschuk, zuweilen etwas klebend, bräunlich bis schwarz von Farbe und bituminös riechend. Spec. Gew. 0,8 — 1,23. Er schmilzt leicht und verbrennt mit rufsender Flamme, wobei etwas Asche zurückbleibt. In Alkohol sehr wenig löslich. Der Hauptmasse nach besteht der Elaterit wahrscheinlich aus einem Kohlenwasserstoff, welcher dieselbe Zusammensetzung wie der Ozokerit ($C H$) hat.

Fichtelit findet sich zwischen den Jahresringen von Fichtenstämmen in einem Torflager bei Redwitz in der Nähe des Fichtelgebirges. Zusammensetzung: $C_4 H_3$. Der von Bromeis[3]) untersuchte Fichtelit krystallisirt in platten prismatischen Nadeln. Er ist farblos, durchsichtig, perlmutterglänzend, fettig anzufühlen, geruch- und geschmacklos. Er ist leichter als Wasser, schmilzt bei 46° C. und erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. In höherer Temperatur verflüchtigt er sich ohne Rückstand und das ölförmige Destillat erstarrt nach längerer Zeit wieder krystallinisch. Sein Dampf hat einen nicht unangenehmen aromatischen Geruch und brennt mit hell leuchtender Flamme. Er ist wenig löslich in wasserfreiem Alkohol, leicht löslich in Aether, und diese Lösung wird durch Alkohol getrübt.

In demselben Torflager fand Schrötter[4]) eine andere Substanz, die schon bei 39° C. schmolz, aber selbst bei 100° noch nicht vollständig in Fluss war. Um sich mehr davon zu verschaffen, extrahirte er das Holz, welches ganz davon durchdrungen war, mit Aether, worauf sich beim Verdunsten desselben weifse nadelförmige Krystalle absetzten, die von dem noch gelösten Theile getrennt wurden. Dieser letztere bildete ein braunes ölförmiges Liquidum, welches sich nach dem vollständigen Verdunsten des Aethers in zwei Theile trennte, in ein sich absetzendes röthlichbraunes, schmieriges Harz, welches nicht weiter untersucht wurde, und in ein lichtgelbes Oel, welches durch Abgiefsen vom Harz getrennt werden konnte. Es hatte einen angenehmen, der Benzoe ähnlichen Geruch, löste sich wenig in Alkohol, aber leicht in

[1]) Journ. für prakt. Chem. XVII. 110. XXVI. 146.
[2]) v. Leonh. und Bronn's N. Jahrb. 1842. 459.
[3]) Annal. der Chem. u. Pharm. XXXVII. 304.
[4]) Annal. der Phys. u. Chem. LIX. 55.

Aether. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie der von Bromeis analysirte Fichtelit und ist deshalb von Schrötter flüssiger Fichtelit genannt worden.

Die aus der ätherischen Lösung abgeschiedenen Krystalle hatten nicht die Zusammensetzung des Fichtelits. Nachdem sie einige Mal umkrystallisirt waren, lag ihr Schmelzpunkt zwischen 145 — 160° und die Analyse führte zu der Formel $C_{23} H_{19} O_2$ (s. Xyloretin, S. 829).

Sowohl der flüssige wie der feste Fichtelit scheint durch Einwirkung von Hitze aus Könlit (s. diesen, S. 826) entstanden zu seyn.

Fossiles Wachs von Truskawietz. In Lagern von bituminösem Sandstein und Thon zu Truskawietz in Galizien kommt in einer Tiefe von 2 — 3 Metern eine fossile Substanz vor, die von Walter [1]) untersucht und als fossiles Wachs beschrieben wurde. Es hat eine bräunlich schwarze Farbe, einen durchdringenden bituminösen Geruch und ist sowohl in Alkohol wie in Aether löslich. Es schmilzt bei 59° C. und giebt bei der Destillation, welche etwas über 300° beginnt, ein empyreumatisches Oel und einen krystallisirenden, dem Paraffin ähnlichen und damit gleich zusammengesetzten Körper.

Hartin findet sich in einem Braunkohlenlager bei Hart in Niederösterreich, vorzüglich in Querbrüchen der Kohle ausgesondert. Er ist weiſs, geruch- und geschmacklos, ganz unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, löslich in Naphtha, aus deren heiſs gesättigter Lösung er in langen nadelförmigen Krystallen anschieſst. Spec. Gew. 1,115 bei 0° C. Er ist sehr spröde und lässt sich zwischen den Fingern zu Pulver zerreiben; erweicht bei 200° und schmilzt bei 210° zu einer klaren, etwas gelblichen ölartigen Flüssigkeit, wobei er jedoch schon theilweise zersetzt wird. Bei der trockenen Destillation, die bei 260° beginnt, erhält man eine ölförmige Flüssigkeit, etwas sauer reagirendes Wasser, Kohlenoxyd und ölbildendes Gas. Das ölförmige Destillat besteht aus einem bräunlichen übelriechenden Theer und einem weiſsen krystallisirenden Körper, die sich beide in Aether lösen. An der Luft verbrennt der Hartin mit leuchtender, stark ruſsender Flamme; von kalter Schwefelsäure wird er nicht zersetzt. Zusammensetzung nach Schrötter [2]): $C_{20} H_{17} O_2$.

Hartit kommt in einer Kohlengrube zu Oberhart vor, in demselben Braunkohlenlager, in welchem auch der Hartin gefunden wird. Er bildet mehr oder weniger dicke wallrathähnliche Massen, die hauptsächlich die Quersprünge des bituminösen Holzes ausfüllen. Er ist weiſs, spröde, fettartig glänzend. Spec. Gew. 1,046. Schmilzt bei 74° C. und erstarrt sogleich beim Erkalten; bei stärkerer Erhitzung lässt er sich gröſstentheils unverändert überdestilliren. Er löst sich leicht in Aether, weniger leicht in Alkohol. Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man ihn in sehr zarten seideglänzenden Krystallen. Von heiſser concentrirter Schwefelsäure wird er unter Entwickelung von schwefliger Säure zerstört. Nach Schrötter's [3]) Analyse besteht er aus $C_6 H_5$.

Harz von Giron bei Bucaramanga in Südamerika. Es kommt

---

[1]) Journ. für prak. Chem. XXII. 181.
[2]) Annal. der Phys. u. Chem. LIX. 45.
[3]) Annal. der Phys. u. Chem. LIX. 37 u. LIV. 261.

in beträchtlicher Menge und oft in sehr grofsen Stücken vor, die sowohl im Aeufsern wie in den Eigenschaften dem Bernsteine gleichen; bei der trockenen Destillation giebt es aber keine Bernsteinsäure. Es ist blassgelb und durchscheinend, schwerer als Wasser, schmilzt leicht und brennt mit wenig rufsender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. In Alkohol ist es unlöslich, in Aether schwillt es auf und wird undurchsichtig. Boussingault [1]) fand es in 100 Th. aus 82,7 Kohlenstoff, 10,8 Wasserstoff und 6,5 Sauerstoff bestehend.

Harz von Settling Stones. Es kommt mit Kalkspath, Braunspath und Spatheisenstein auf alten Halden einer Bleigrube in Northumberland vor, die unter dem Namen Settling Stones bekannt sind, und bildet harte, getropfte Massen von blassgelber bis dunkelrother Farbe. Spec. Gew. 1,16 — 1,54. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Es schmilzt bei 204,5° C. und verbrennt mit Flamme, wobei es etwa 3 Proc. Asche hinterlässt. Nach Johnston [2]) ist die Zusammensetzung sehr ähnlich der des Fichtelits, von dem es sich aber durch den bei weitem höheren Schmelzpunkt unterscheidet.

Harze der Harter Kohle. Die Kohle, auf welcher sich der Hartin und Hartit finden, ist innig von Harzen durchdrungen, welche sich mit Aether ausziehen lassen, und die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als dunkelschwarzbraune, dem Asphalt ähnliche Masse zurückbleiben. Diese lässt sich durch Alkohol in zwei Harze zerlegen. Das in Alkohol lösliche Harz nennt Schrötter [3]) Alphaharz, es erweicht bei 100° und schmilzt bei 120°, ohne dünnflüssig zu werden. Zusammensetzung: $C_{42}\,H_{29}\,O_5$. Es verbindet sich mit Basen. Formel der Bleiverbindung: $3PbO + 4\,(C_{42}\,H_{29}\,O_5)$. — Das Betaharz ist in Alkohol unlöslich, erweicht bei 205° und bläht sich bei 210 — 215° auf, wobei seine Zersetzung beginnt. Zusammensetzung: $C_{32}\,H_{21}\,O_5$.

Harze des Torfes. Aus dichtem friesischen Torf, welcher in tiefliegenden Gegenden vorkommt, konnte Mulder [4]) mit siedendem Alkohol drei Harze ausziehen, von denen sich das eine (Gammaharz) beim Erkalten ausschied, ein zweites konnte aus der erkalteten weingeistigen Lösung durch essigsaures Bleioxyd gefällt werden (Alphaharz), und das gelöst bleibende schied sich auf Zusatz von Wasser ab (Betaharz). Der mit kochendem Alkohol extrahirte Torf enthielt noch ein viertes Harz (Deltaharz), welches durch Steinöl ausgezogen werden konnte.

Das Alphaharz allein besitzt saure Eigenschaften. Seine Bleiverbindung ist schwarz, glänzend und brüchig, hat weder Geruch noch Geschmack und brennt mit Flamme. Nur diese Bleiverbindung konnte untersucht werden, da sie durch schwächere Säuren nicht zerlegbar war, durch stärkere Säuren aber auch das Harz eine Veränderung erlitt. Formel der Bleiverbindung: $PbO\,.\,C_{50}\,H_{40}\,O_9$.

Das Betaharz schmilzt bei 52° und zersetzt sich bei 250°. Es hat eine grünliche Farbe, haftet an den Fingern, ist leichter als Wasser und löst sich in kaltem Alkohol und Aether. Es verbindet sich mit Bleioxyd, ist aber in schwacher Kalilauge unlöslich. Von concentrirter Salpetersäure wird es nur sehr schwierig zersetzt, in erwärmter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön rother Farbe und

[1]) Journ. für prakt. Chem. XXVIII. 380.
[2]) Journ. für prakt. Chem. XVII. 108.
[3]) Annal. der Phys. u. Chem. LIX. 51.
[4]) Journ. für prakt. Chem. XVII. 444.

scheidet sich auf Zusatz von Wasser in grauen Flocken wieder aus. Es brennt mit heller rufsender Flamme. Zusammensetzung: $C_{77} H_{67} O_9$ = Alphaharz + 9 $(C_3 H_3)$.

Das Gammaharz erhält man durch mehrmaliges Auflösen in siedendem Alkohol in weifsen Flocken, die beim Trocknen bräunlich und wachsähnlich werden. Es schmilzt bei 74⁰, ist schwerer als Wasser, in kaltem Alkohol unlöslich, löslich in kochendem Alkohol und Aether. In schwacher Kalilauge löst es sich mit rother Farbe und kann durch Essigsäure abgeschieden werden. Auch in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe und kann durch Wasser in grauen Flocken gefällt werden. Zusammensetzung: $C_{104} H_{94} O_9$ = Alphaharz + 18 $(C_3 H_3)$.

Das Deltaharz hat eine tiefbraune Farbe, schmilzt bei 68⁰, ist spröde, leichter als Wasser, löst sich in Aether und Steinöl, aber nicht in Alkohol und kochender Kalilauge. Von concentrirter Schwefelsäure wird es beim gelinden Erwärmen zersetzt. Es brennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme. Zusammensetzung: $C_{131} H_{121} O_9$ = Alphaharz + 27 $(C_3 H_3)$.

Leichter friesischer Torf aus hochliegenden Gegenden enthält, nach Mulder, zwei Harze, die mit siedendem Alkohol ausgezogen werden können. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein dem Gammaharz des dichten Torfs entsprechendes Harz (Ammagharz) aus, während ein anderes, welches dem Alphaharz ähnlich ist (Aphlaharz), gelöst bleibt. Das letztere ist schwarz, etwas klebend und schmilzt bei 55⁰ C. Es ist leichter als Wasser, löst sich in Alkohol und Aether, wenig in Kalilauge, in Schwefelsäure mit rother Farbe. Es wird durch essigsaures Bleioxyd vollständig aus der weingeistigen Lösung gefällt. Zusammensetzung: $C_{35} H_{28} O_5$. Das Ammagharz ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde, leichter als Wasser, schmilzt bei 74⁰ C., ist leicht löslich in Steinöl und Aether, aber schwer löslich in siedendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Von kaustischer Kalilauge wird es nicht verändert, siedende Salpetersäure wirkt zersetzend darauf ein. Zusammensetzung: $C_{90} H_{84} O_6$. Es ist löslich in concentrirter Schwefelsäure und auf Zusatz von Wasser fallen graue Flocken nieder, die eine Verbindung der Säure mit Ammagharz sind = $SO_3 . C_{90} H_{84} O_6$.

In den grofsen Torfmooren von Jütland findet sich eine schwere Torfart, die man dort Lyseklyn nennt, aus der Steenstrup [1]) mit siedendem Alkohol eine harzähnliche Substanz ausziehen konnte, die sich beim Erkalten als weifses amorphes Pulver absetzte. Dieselbe Substanz lässt sich aus den dortigen fossilen Fichtenstämmen ausziehen, und bisweilen findet man es auch in diesen ausgesondert. Sie wurde nicht analysirt. Einen ganz ähnlichen Körper konnte Steenstrup auf gleiche Weise aus frischen Tannennadeln ausziehen, er nannte ihn Boloretin und die Analyse führte zu der Formel: $C_{40} H_{33} O_3$. Das Boloretin hat also dieselbe Zusammensetzung wie das Betulin, es unterscheidet sich aber von diesem durch den Schmelzpunkt, welcher schon bei 75⁰ liegt.

Hatchetin kommt in Glamorganshire zugleich mit Eisenerzen vor. Er bildet gelbe, durchsichtige, perlmutterglänzende dünne Platten,

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. XX. 462.

bisweilen auch gröfsere Krystalle von der Consistenz des Wachses. Bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, beim Erhitzen fettähnlich riechend. Spec. Gew. 0,916. Er schmilzt bei etwa 46° C. und scheint sich bei vorsichtigem Erhitzen unverändert destilliren zu lassen. An der Luft wird er allmälig schwärzlich und undurchsichtig. Er ist ganz unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in siedendem Alkohol und kaltem Aether, ziemlich leicht löslich in siedendem. Von concentrirter siedender Schwefelsäure wird er zerstört, siedende Salpetersäure verändert ihn nicht merklich. Er hat, nach Johnston [1]), dieselbe Zusammensetzung wie der Ozokerit, weicht aber von diesem durch seine Löslichkeit in siedendem Aether ab.

Highgateharz (fossiler Copal) findet sich im blauen Thon von Highgate Hill bei London und ist dem Copal an Härte, Farbe, Glanz, Durchsichtigkeit und schwieriger Auflöslichkeit in Alkohol ähnlich. Der geringe Theil, welcher von Alkohol gelöst wird, kann durch essigsaures Bleioxyd in weifsen Flocken gefällt werden. Zusammensetzung nach Johnston [2]): $C_{40}\ H_{32}\ O$.

Idrialin bildet mit wechselnden Mengen von Zinnober und anderen unorganischen Bestandtheilen den Idrialit, welcher zu Idria im Friaul dünne Schichten in den Schiefern der dortigen reichen Quecksilber-Lagerstätte bildet, und aus welchem es durch Terpentinöl ausgezogen werden kann. Es ist etwas löslich in kochendem Weingeist und Aether, unlöslich in Wasser. Aus Terpentinöl krystallisirt es in zarten farblosen Krystallen. Von heifser concentrirter Schwefelsäure wird es mit schön blauer Farbe gelöst. Es ist schwer schmelzbar und wird bei der trockenen Destillation gröfstentheils zersetzt; eine geringe Menge sublimirt dabei in kleinen welligen Krystallschuppen. Zusammensetzung nach Bödecker [3]): $C_{42}\ H_{14}\ O$.

Ixolyt kommt zugleich mit dem Hartit vor. Er ist vollkommen amorph, hat einen kleinmuschligen, etwas erdigen Bruch, hyacinthrothe Farbe, Fettglanz und einen aromatischen Geruch. Spec. Gew. 1,008. Bei 76° C. fängt er an zu schmelzen, ist aber selbst bei 100° noch nicht in vollständigem Fluss. Er wurde von Haidinger [4]) aufgefunden, aber nicht analysirt.

Könlit (Könleinit) findet sich im tertiären Braunkohlenlager zu Utznach bei St. Gallen in der Schweiz, und zwar ausschliefslich in Kieferstämmen. Er bildet einen spärlichen weifsen oder grauen blätterig krystallinischen Anflug, lässt sich leicht pulvern, schmilzt bei 114° C. und stöfst weifse Nebel aus, die sich zu einem wolligen Sublimat verdichten. Er hat weder Geruch noch Geschmack, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Oelen, schwerer löslich in Weingeist, aus welcher Lösung er beim Erkalten in dünnen fettglänzenden Blättern wieder anschiefst. Von Kalilauge wird er nicht aufgenommen, concentrirte Schwefelsäure löst ihn nur beim Erhitzen unter gleichzeitiger Zersetzung. In Salpetersäure scheint er sich ohne Veränderung zu lösen und kann durch Wasser wieder abgeschieden werden. Seine Zusammensetzung ist nach Kraus [5]): $C_2\ H$. Bei der trockenen Destillation

[1]) Journ. für prakt. Chem. XIII. 438.
[2]) Journ. für prakt. Chem. XVII. 107.
[3]) Annal. der Chem. u. Pharm. LII. 104.
[4]) Annal. der Phys. u. Chem. LIV. 261 u. LVI. 345.
[5]) Ebendas. XLIII. 141.

wird er zersetzt, er hinterlässt einen kohligen Rückstand, und das Destillat besteht aus einem festen und einem flüssigen Kohlenwasserstoff, die sowohl in ihren Eigenschaften, wie in ihrer Zusammensetzung mit dem flüssigen und festen Fichtelit übereinstimmen.

Trommsdorff [1]) hat eine fossile Substanz untersucht, die in Ritzen und Spalten von Föhrenholz in einem Torflager bei Redwitz, dem Fundorte des Fichtelits, vorkommt. Die Zusammensetzung stimmt ganz mit der des Könlits überein, nur im Schmelzpunkte, welcher schon bei 107,5° C. liegt, weichen beide von einander ab Das spec. Gew. fand Trommsdorf = 0,88.

Middletonit ist in einer Steinkohlengrube von Middleton bei Leeds, später auch in der Kohle von Newcastle gefunden worden. Er kommt gewöhnlich in sehr dünnen Lagen, bisweilen auch in erbsengroſsen Stücken vor. Er ist hart und spröde, leicht zu pulvern, röthlichbraun von Farbe, harzglänzend, geruch- und geschmacklos. Spec. Gew. 1,6. Er verändert sich an der Luft und wird schwarz, bei 200° C. wird er noch nicht zersetzt, bei stärkerem Erhitzen giebt er empyreumatische Producte. Er verbrennt mit ruſsender Flamme und hinterlässt eine voluminöse Kohle, die ohne Rückstand verbrennt. In siedendem Alkohol, Aether und Terpentinöl ist er fast ganz unlöslich, von Salpetersäure und kalter concentrirter Schwefelsäure wird er zersetzt. Zusammensetzung nach Johnston [2]): $C_{20}\ H_{11}\ O$.

Naphtadil (Steintalg) findet sich in Klumpen im Sande und Lehm in der Nähe der Naphtaquellen auf der Insel Tschelekaen im Caspischen Meer; scheint ein zum Ozokerit gehörendes Fossil zu seyn.

Ozokerit (Erdwachs). Er ist ein Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, die in ihrer Zusammensetzung übereinstimmen, sich aber durch ungleiches spec. Gewicht und ungleiche Schmelzpunkte wesentlich von einander unterscheiden. Malaguti [3]) untersuchte einen Ozokerit vom Berge Zietrisika in der Moldau, den er in zwei isomere Kohlenwasserstoffe zerlegen konnte; ein anderer aus der Grube Urpeth bei Newcastle besteht, nach Johnston [4]), mindestens aus drei isomeren Substanzen.

Der von Malaguti untersuchte Ozokerit hatte folgende Eigenschaften: Er war in dünnen Lagen braun oder gelbbraun, hatte eine blättrige Structur und einen muschligen perlmutterglänzenden Bruch. Der Geruch war schwach steinölartig. Er löste sich gering in kochendem Alkohol und Aether, leicht in Terpentinöl, Naphta und fetten Oelen. Alkalien waren ohne Einwirkung. Durch trockenes Chlorgas wurde er zersetzt, ebenfalls durch siedende Schwefelsäure, nicht von kalter Schwefelsäure und kochender Salpetersäure. Spec. Gew. 0,946 bei 20,5° C. Er schmolz bei 84° und siedete bei etwa 300°, wobei eine ölförmige, empyreumatisch riechende Flüssigkeit überging, die nach einiger Zeit theilweise zu einer, dem Paraffin ähnlichen Masse erstarrte; zugleich entwichen brennbare Gase und es blieb ein kohliger Rückstand.

Der Ozokerit von Newcastel findet sich in Höhlungen in der Kohle, bisweilen auch in festen Sandsteinfelsen. Er ist weich und knetbar,

---

[1]) Annal. der Pharm. XXI. 126.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. XIII. 436.
[3]) Annal. der Pharm. XXIII. 286.
[4]) Journ. für prakt. Chem. XIV. 226.

fettig anzufühlen, bräunlichgelb bei durchfallendem und gelblichgrün und opalisirend bei zurückgeworfenem Lichte. Geruch schwach fettartig. Fängt bei 60° C. an zu schmelzen, ist bei 70° flüssig und kocht bei 121°, wobei er theilweise unzersetzt überzugehen scheint. Verflüchtigt sich auch mit Wasserdämpfen. Verbrennt mit blassblauer, weifsgesäumter Flamme ohne starken Rauch und ohne Rückstand. Durch kochende Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure scheint er nicht verändert zu werden. In kochendem Alkohol ist er sehr wenig löslich, in Aether löst er sich theilweise.

Auch von Magnus [1]) und Schrötter [2]) ist Ozokerit aus der Moldau untersucht worden; alle wichen in den Eigenschaften von einander ab, während die Zusammensetzung dieselbe (C H) war.

Piauzit bildet, nach Haidinger [3]), gangförmige derbe Massen in einem Braunkohlenlager in der Nähe von Piauze in Krain. Er ist schwarzbraun, unkrystallinisch und fettglänzend. Bruch unvollkommen muschlig. Spec. Gew. 1,22. Schmilzt bei 315° C. und entwickelt dabei einen eigenthümlich aromatischen Geruch. Brennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme mit Hinterlassung von etwa 6 Proc. Asche. Löst sich fast vollständig in Aether, wasserfreiem Alkohol und Aetzkali.

Phylloretin und Tekoretin. In Höhlungen in Fichtenstämmen in den Sümpfen von Holtegaard in Dänemark finden sich fossile Substanzen, die von Forchhammer für Scheererit gehalten wurden, die aber nach Steenstrup's [4]) Untersuchung aus zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen bestehen, von denen er den einen Tekoretin, den anderen Phylloretin nennt. Das Tekoretin ist leicht löslich in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, krystallisirt in grofsen hemiprismatischen Krystallen, schmilzt bei 45° C. und siedet bei etwa 360°. Seine Zusammensetzung wird, nach Steenstrup, durch die Formel $C_{10}\,H_9$ ausgedrückt. Das Phylloretin löst sich etwas leichter in Alkohol, krystallisirt in farblosen glimmerartigen Blättchen, schmilzt zwischen 76—87° und siedet bei etwa 360°. Die gefundene Zusammensetzung stimmte nur annäherungsweise mit der Formel $C_8\,H_5$. Es scheint jedoch, als ob das Tekoretin nichts anderes als Fichtelit sey, der mit etwas Könlit verunreinigt ist, und eben so das Phylloretin ein mit Fichtelit verunreinigter Könlit.

Retinit (Retinasphalt). Es sind unter diesem Namen verschiedene fossile, harzähnliche Körper zusammengestellt, die in ihren Eigenschaften von einander abweichen und noch sehr unvollständig untersucht sind. Johnston [5]) untersuchte einen Retinit aus einem Braunkohlenlager von Bovey. Er war braun von Farbe, nur selten dicht und glänzend, gewöhnlich mit unorganischen Substanzen und Ueberresten von Coniferen-Nadeln gemengt, wodurch er ein erdiges Ansehen hatte. Er löste sich gröfstentheils mit dunkelbrauner Farbe in Alkohol und beim Verdunsten blieb ein hellbraunes Harz zurück, das sich ebenfalls in Aether löste und deutlich saure Eigenschaften besafs. Johnston nennt es deshalb Retinsäure. Es fängt bei 120° C. an zu schmelzen, ist bei 160° vollkommen flüssig und wird etwas über 200° zersetzt.

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. LV. 218.
[2]) Baumgartn. Zeitschr. IV. 2.
[3]) Annal. der Phys. u. Chem. LXII. 275.
[4]) Journ. für prakt. Chem. XX. 459.
[5]) Journ. für prakt. Chem. XIV. 437 und XXVI. 146.

Zusammensetzung: $C_{40}\,H_{27}\,O_6$. Schrötter [1]) hat einen Retinit aus den Kohlengruben von Walchow in Mähren untersucht. Er kommt gewöhnlich in gelben, bisweilen auch dunkelgefärbten, undurchsichtigen, abgerundeten Stücken von sehr verschiedener Gröfse vor, besitzt meist eine krummschalige Structur, ist spröde und hat einen muschligen Bruch. Spec. Gew. 1,044 — 1,069. Bei 140 — 180° wird er durchscheinend und elastisch wie Kautschuk, bei 250° schmilzt er zu einem ölförmigen Liquidum und giebt bei der trockenen Destillation einen unangenehm riechenden Theer, eine ameisensäurehaltige Flüssigkeit und gasförmige Producte. Die helleren Stücke fand Schrötter nach der Formel $C_{12}\,H_9\,O$ zusammengesetzt, sie waren aber ein Gemenge und konnten durch Alkohol, Aether, Terpentinöl und andere Lösungsmittel in einfache Harze zerlegt werden, die aber nicht näher untersucht wurden.

Auch von Buchholz ist ein Retinit aus dem Braunkohlenlager bei Halle untersucht worden, der in seinen Eigenschaften ebenfalls von den früheren abwich.

Scheererit kommt in einer Braunkohlengrube zu Utznach im Canton St. Gallen vor und bildet kleine, weifse, nadelförmige Krystalle in Höhlungen zwischen den Holzfasern oder blätterige durchscheinende Ueberzüge zwischen den Holzschichten. Er hat einen perlmutterartigen Fettglanz und weder Geruch noch Geschmack. Spec. Gew. 0,65. Er schmilzt bei 44° C zu einer öligen Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht wieder erhärtet, bei Berührung mit einem harten Gegenstand aber sogleich krystallinisch erstarrt. Er verflüchtigt sich schon vor 100°. In einem Glasrohr sublimirt er vollständig und setzt sich im kälteren Theile in durchsichtigen Tropfen ab. Er löst sich wenig in kaltem 40 Proc. Weingeist, weit leichter beim Erwärmen, und die Lösung wird durch Wasser milchig getrübt, worauf sich nach einiger Zeit kleine nadelförmige Krystalle absetzen. Er löst sich in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen, auch in erwärmter Schwefelsäure mit rosenrother Farbe, wird aber bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von Kohle zerstört. Von Kali- und Salpetersäure wird er weder gelöst noch verändert. Nach Macaire Prinsep's [2]) Analyse besteht er aus $C\,H_2$. Früher hat man den Könlit nicht vom Scheererit unterschieden, weshalb auch die Angaben über seine Eigenschaften in hohem Grade verschieden sind [3]). Nach Nöggerath [4]) hat sich der Scheererit auch in einer Braunkohlengrube auf dem Westerwalde gefunden.

Xyloretin. Das Fichtenholz aus den Sümpfen von Holtegaard in Dänemark, auf welchem sich das Tekoretin und Phylloretin finden, ist innig von einem Harz durchdrungen, das durch Alkohol ausgezogen werden kann. Es wurde von Steenstrup [5]) untersucht, der es Xyloretin nannte. Es scheidet sich beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung in kleinen Krystallen ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen weifs erhalten werden können. Es schmilzt bei 165° C., verbindet sich mit Basen und besteht aus $C_{40}\,H_{34}\,O_4$. — Schrötter [6]) erhielt auf ähnliche Weise aus Fichtenholz aus dem Torf-

[1]) Annal. d. Phys. u. Chem. LIX. 61.
[2]) Schweigg. Journ. II. R. XXV. 320.
[3]) Vergl. Kastner's Archiv. X. 113. — XI. 256 und XIV, 178.
[4]) Schweigg. Journ. III. R. Bd. III. S. 459.
[5]) Journ. für prakt. Chem. XX. 459.
[6]) Annal. der Phys. u. Chem. LIX. 55.

lager zu Redwitz (s. Fichtelit) ein krystallinisches Harz, das er mit dem Xyloretin für identisch hält. Die Analyse stimmt zwar nicht genau mit der von Steenstrup und auch der Schmelzpunkt lag etwas niedriger; Schrötter hat aber nachgewiesen, dass sich dieser durch Umkrystallisiren erhöhte; er konnte es jedoch auf diese Weise nicht vollkommen rein erhalten, da er sich nur eine geringe Menge der Krystalle zu verschaffen vermochte. *Str.*

Harz, burgundisches, gelbes, gemeines, weifses s. Pinusharz.

Harz, gelbes von Neuholland, Botanybayharz, *Resina lutea Novi Belgii*, *R. Acaroidis*, fliefst freiwillig aus dem baumartigen Stock von *Xanthorrhoea arborea*, *Rob. Br.*, einer zu der Asphodeleen gehörenden, in Neuholland einheimischen Pflanze. Es sind kleine, eckige, undurchsichtige, harzglänzende Stücke von schwachem Benzoegeruch und ähnlichem Geschmack. Es hat anfangs eine schön gelbe Farbe, die an der Luft allmälig dunkeler, dem Gutti ähnlich wird.

Nach Widmann und Trommsdorff besteht es aus zwei gefärbten Harzen, die sich durch ihr Verhalten zu Aether von einander unterscheiden, aufserdem aus Benzoesäure und ätherischem Oel.

Ein ähnliches, aber mehr rothes, dem Drachenblut gleichendes Harz soll von *Xanthorrhoea hastilis* erhalten werden. *Str.*

Harz, gemeines, s. Pinusharz.

Harzelektricität s. Elektricität.

Harzfett, Harznaphta, Harzöl, Harzthran s. Pinusharz, Zersetzungen durch Erhitzen.

Harzfirniss s. Firnisse.

Harzgas s. Gasbeleuchtung. Seite 359.

Harzmilch s. Emulsion. Bd. II. S. 919.

Harzseifen s. Seifen.

Haselnussöl s. Fette. S. 104.

Haselwurzelcampher s. Asarin. Bd. I. S. 517.

Hasenfett s. Fette. S. 111.

Hatschettin s. Harze, fossile.

Hausenblase, *Ichtyocolla*, *Isinglass*, *Colle de Poisson*, Fischleim ist die getrocknete Schwimmblase des Hausen (*Accipenser huso*). Die Schwimmblasen des vorzüglich im Caspischen Meere und den in dasselbe mündenden Flüssen lebenden Hausen, sowie einiger anderer verwandter Fische liefern bei folgender Zubereitung die beste Sorte die-

ser Substanz, welche meistens von Astrachan aus zu uns gebracht wird. Man befreit die Schleimhaut der Blasen sorgfältig von der äufsern Membran und anhängenden Blutgefäfsen, was leicht gelingt, wenn man sie einige Zeit in Wasser macerirt, wäscht sie sorgfältig in reinem Wasser ab, drückt sie möglichst fest in ein Tuch gewickelt aus, reibt sie zwischen den Händen weich und rollt sie zu Cylindern auf, denen man eine Lyraform giebt, worauf man sie auf Fäden gezogen den Dämpfen von brennendem Schwefel behufs der Bleichung aussetzt und an der Luft trocknet.

Auch die Schwimmblasen der Stockfische und mancher anderer werden wohl als Hausenblase in den Handel gebracht, sie sind aber sehr wenig in kaltem Wasser löslich und deshalb wenig werth.

In einigen Gegenden der Moldau kocht man die Haut, die Blasen, die Gedärme, und Magen von Knorpelfischen zu einer steifen Gallerte, schneidet sie in dünne Blätter, die man trocknet und zusammenrollt wie die Hausenblase und als solche verkauft. Es ist dies natürlich nichts als ein sehr weifser Leim.

Die Hausenblase ist an trockner Luft unveränderlich, wegen ihres häutigen Gewebes sehr zähe, von fadem, schwachem Geschmack; in kaltem Wasser quillt sie stark auf, in heifsem löst sie sich leicht mit Hinterlassung einiger Fasern, beim Erkalten erstarrt sie zu einer fast farblosen durchsichtigen Gallerte; selbst in schwachem Spiritus ist sie in der Wärme völlig löslich und die Gallerte hält sich länger unverändert. Sie ist fast reiner Leim und enthält nach Scheerer in 100 Theilen: 50,557 Kohlenstoff, 6,903 Wasserstoff, 18,790 Stickstoff, 23,750 Sauerstoff.

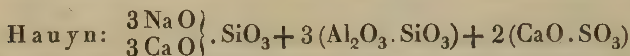
Man benutzt sie häufig zum Klären verschiedener Flüssigkeiten, z. B. Wein, Bier, Kaffee u. s. w., indem man sie in viel kaltem Wasser oder verdünntem Spiritus aufgequollen einrührt. Die Fasertheile bilden gewissermafsen ein zusammenhängendes Netz, in welches sich die niedergeschlagenen und schwimmenden Theilchen festsetzen, sie kann daher durch Leim oder auch durch eine heifsbereitete Lösung für diesen Zweck nicht ersetzt werden. Sie ist das beste Mittel zur Darstellung von Gallerten in der Kochkunst, da sie selbst mit ihrem 25fachen Gewichte Wasser gekocht noch eine beim Erkalten consistente, zitternde Gallerte giebt.

Wird eine starke Lösung derselben auf Seidentaffet gestrichen, so erhält man das sogenannte englische Pflaster (*Court-plaster*), mit Gummi versetzt dient sie zur Appretur von Seidenstoffen. Auch überzieht man damit mehrmals feine Drahtsiebe und giebt zuletzt einen in Wasser unlöslichen Firniss als Ueberzug. Diese dienen zum Ersatz der Hornplatten für Laternen auf Schiffen. Sie wird ferner benutzt als Bindemittel für die durch Behandlung der Schuppen des Weifsfisches mit Ammoniak darzustellende Perlenessenz, deren man sich bei Verfertigung künstlicher Perlen bedient. Die spirituöse Lösung mit einer spiritösen Lösung von Ammoniakgummi versetzt liefert einen sehr festen Kitt für Glas und Porcellan, die Türken sollen sich deshalb derselben zum Einsetzen der Perlen und Edelsteine bedienen. *V.*

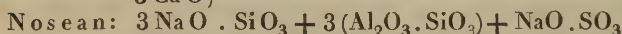
Hausmannit s. Braunstein. Bd. I. S. 933.

Hauyn. Ueber die wahre Zusammensetzung dieses — zu Ehren

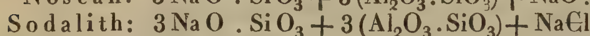
des berühmten Mineralogen Hauy benannten — Minerals ist man lange Zeit in Ungewissheit gewesen. Analysen desselben wurden von L. Gmelin[1]), Varrentrapp[2]) und Whitney[3]) geliefert. Zufolge Whitney steht der Hauyn hinsichtlich seiner chemischen Constitution im nahen Connex mit einigen anderen, von dem genannten Chemiker ebenfalls analysirten Mineralien, nämlich mit Nosean (s. d.), Sodalith (s. d.) und Ittnerit (s. d.). Die von Whitney für diese verschiedenen Species entworfenen chemischen Formeln sind folgende:



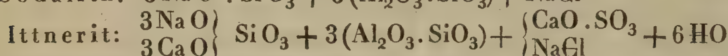
Hauyn: $\left.\begin{matrix}3\,NaO\\3\,CaO\end{matrix}\right\} . SiO_3 + 3\,(Al_2O_3 . SiO_3) + 2\,(CaO . SO_3)$



Nosean: $3\,NaO . SiO_3 + 3\,(Al_2O_3 . SiO_3) + NaO . SO_3$



Sodalith: $3\,NaO . SiO_3 + 3\,(Al_2O_3 . SiO_3) + NaCl$



Ittnerit: $\left.\begin{matrix}3\,NaO\\3\,CaO\end{matrix}\right\} SiO_3 + 3\,(Al_2O_3 . SiO_3) + \left\{\begin{matrix}CaO . SO_3\\NaCl\end{matrix}\right. + 6\,HO$

Bezeichnen wir die, allen diesen Mineralien gemeinschaftlichen Formelglieder $3RO . SiO_3 + 3\,(Al_2O_3 . SiO_3)$ mit P, so ist

Hauyn $= P + 2$ Atom schwefelsaurer Kalk,
Nosean $= P + 1$ Atom schwefelsaures Natron,
Sodalith $= P + 1$ Atom Chlornatrium,
Ittnerith $= P + 1$ Atom { schwefelsaurer Kalk mit Chlornatrium } $+ 6$ Atom Wasser.

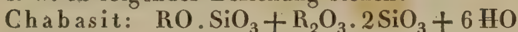
Hauyn, Nosean und Sodalith besitzen gleiche Krystallform; sie krystallisiren alle in Rhombendodekaedern. Wie dies bei ihrer Zusammensetzung ermöglicht wird, vermögen wir, nach den bis jetzt bekannten Gesetzen der Isomorphie, nicht einzusehen; denn wasserfreier schwefelsaurer Kalk (Anhydrit) krystallisirt tetragonal, wasserfreies schwefelsaures Natron (Thenardit) krystallisirt rhombisch und Chlornatrium tesseral. Allerdings aber gehören die Krystallformen der drei genannten Salze Systemen an, welche sämmtlich zu einander rechtwinklige Axen besitzen. Mehr scheint nicht erfordert zu werden, um in gewissen Fällen Isomorphie hervorzubringen. Der Ittnerit ksystallisirt in hexagonalen Säulen. — Die angeführte chemische Zusammensetzung des Hauyn giebt keinen Aufschluss über die gewöhnlich (smalte-, lasur-, himmel- bis grünlich und schwärzlich) blaue Farbe dieses Minerals. Soviel scheint gewiss, dass der färbende Stoff — ohne Zweifel derselbe wie im natürlichen und künstlichen Ultramarin (s. d.) — nur in sehr geringer Menge beigemengt ist. Möglicherweise besteht derselbe in einem Schwefelmetall, denn es ist bisher kein Hauyn untersucht worden, welcher mit Chlorwasserstoffsäure nicht wenigstens eine Spur Schwefelwasserstoff entwickelte. — Der Hauyn besitzt Glasglanz, muschligen Bruch, ein specif. Gew. von 2,28—2,47, und ist bald härter, bald weniger hart als Feldspath. — Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, löst sich das feine Pulver des Hauyn vollständig auf. Erst beim Eindampfen scheidet sich die Kieselerde gallertartig ab. Ein Gleiches ist mit Nosean, Sodalith und Ittnerit (auch Cancrinit) der Fall. — Man hat den Hauyn bisher nur in unzweifelhaft vulkanischen Gesteinen (Trachyt, Lava, Bimsstein, Trass u. s. w.) gefunden, in de-

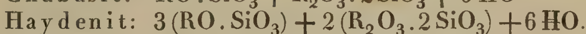
---

[1]) Schweigger's Journ. XIV. 329.
[2]) Poggendorff's Annal. XLIX. 515.
[3]) Ebend. LXX. 431.

nen er häufig von Nosean, seltener von Sodalith und Ittnerit begleitet wird. Berühmte Fundstätten desselben sind: Laacher See, Vesuv und Monte Somma. *Th. S.*

Haydenit. Ein zeolithartiges Mineral aus der Gegend von Baltimore, welches nach B. Silliman's Analyse besteht aus: 56,831 Kieselerde, 12,345 Thonerde, 8,035 Eisenoxydul, 8,419 Kalkerde, 3,960 Talkerde, 2,388 Kali, 8,905 Wasser. Summa 100,883. Später hat Silliman angegeben, dass im Haydenit kein Eisenoxydul, sondern Eisenoxyd enthalten sey. Ist dies der Fall, so würde bei der Analyse ein Ueberschuss von etwa 1,7 Proc. erhalten. Silliman glaubt, dass derselbe von einer fehlerhaften Bestimmung des Kalkes herrühre. Bei der Annahme des Eisens als Oxyd entspricht die Zusammensetzung einem Sauerstoffverhältniss von $SiO_3 : R_2O_3 : RO : HO = 29{,}51 : 8{,}43 : 4{,}38 : 7{,}92$, aus welchem Silliman die Formel $RO . SiO_3 + R_2O_3 . 2\,SiO_3 + 3\,HO$ ableitet, die jedoch ein Sauerstoffverhältniss von 27 : 9 : 3 : 9 erfordert. Weit näher schliefst sich die Formel $3\,(RO . SiO_3) + 2\,(R_2O_3 . 2\,SiO_3) + 6\,HO$ an das Resultat der Analyse an; sie bedingt ein Sauerstoffverhältniss von 29 : 8,3 : 4,15 : 8,3. Die Zusammensetzung des Haydenit würde hiernach zu der des Chabasit von Gustavsberg, Parsborough u. s. w. in folgender Beziehung stehen:


Chabasit: $RO . SiO_3 + R_2O_3 . 2\,SiO_3 + 6\,HO$


Haydenit: $3\,(RO . SiO_3) + 2\,(R_2O_3 . 2\,SiO_3) + 6\,HO$.

Eine Wiederholung der Analyse dürfte jedoch zur Feststellung dieses Resultates erforderlich seyn, um so mehr als eine neuerlich von Delesse[1]) ausgeführte Untersuchung — angeblich freilich mit einer unreinen und theilweise zersetzten Probe — eine durchaus abweichende Zusammensetzung ergeben hat. — Der Haydenit ist theils von lichtgelber, theils von bräunlich oder grünlich gelber Farbe. Die letztere Farbe deutet, Silliman's Angabe zuwider, auf einen Eisenoxydul-Gehalt hin. Vielleicht befinden sich die nicht grünlich, sondern gelblich und bräunlich gefärbten Krystalle in einem Zustande der Zersetzung, was dadurch noch wahrscheinlicher wird, dass dieselben gewöhnlich mit einer Schicht von Eisenoxydhydrat überzogen sind, und dass sogar Krystalle angetroffen werden, welche ganz in diesen Körper metamorphosirt sind. Kalkspathhärte. Spec. Gew. = 2,136 — 2,265. Krystallisirt in rhombischen Prismen mit geneigter Basis, also nicht übereinstimmend mit Chabasit. Jedoch stehen diese Prismen in ihren Winkeln dem Rhomboeder des Chabasit sehr nahe.— Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt gelatinirt der fein gepulverte Haydenit. *Th. S.*

Haytorit. Diese in den Magneteisensteingruben von Hay-Tor in Devonshire vorkommende und nach ihrem Fundorte benannte Mineralsubstanz wurde von ihrem Entdecker Tripe anfangs für krystallisirten Chalcedon gehalten, später aber für eine Pseudomorphose nach Titanit angesprochen. A. Levy hat jedoch dargethan, dass die Krystallgestallt derselben völlig mit der des Datolith übereinstimmt. Zufolge Wöhler's chemischer Untersuchung[2]) besteht der Haytorit aus fast reiner Kieselerde (98,5 Kieselerde, 0,2 Eisenoxyd, 0,5 Glühverlust).

[1]) Berg- und hütt. Ztg. 1846. Ergänzhft. S. 91.
[2]) Pogg. Annal. XII. 136.

Da nun die Beschaffenheit der Haytorit-Krystalle sehr für ihre pseudomorphe Bildung spricht — sie bestehen aus glanzloser, nicht spaltbarer Chalcedonmasse und sind zum Theil hohl und drusig — so ist wohl nichts wahrscheinlicher, als dass dieselben eine Pseudomorphose von Chalcedon nach Datolith sind. Weiſs betrachtet dagegen den Haytorit als eine besondere Mineralspecies; er hält ihn für krystallisirte Kieselerde, welche in einer eigenthümlichen — von ihrer gewöhnlichen Form verschiedenen — Gestalt auftritt. Eine solche Dimorphie der Kieselerde hat an und für sich nichts Unwahrscheinliches, allein sie dürfte für den vorliegenden Fall wohl keinesweges hinreichend motivirt seyn. *Th. S.*

Heber. Der Heber ist eine zweischenklige Röhre von Glas oder Metall, welche zum Ueberfüllen von Flüssigkeiten aus einem Gefäſs ins andere dient, ohne dass man dabei die Gefäſse aus ihrer Lage zu bringen nöthig hat. Dem Chemiker leistet dieses Werkzeug nicht selten gute Dienste, wenn klare Flüssigkeiten von trüben Bodensätzen oder Niederschlägen oder eine leichtere Flüssigkeitsschicht von einer specifisch schwereren abgenommen werden müssen. — Der Grund und die Bedingungen des Ausflieſsens der Flüssigkeit aus dem Heber ergeben sich aus der folgenden Betrachtung. Wird das Heberrohr *bac* Fig. 112 z. B.

Fig. 112.

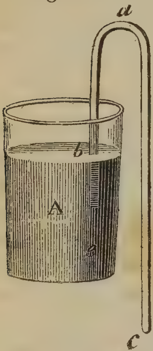


Fig. 113.

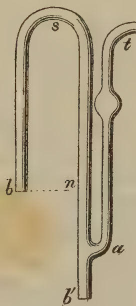
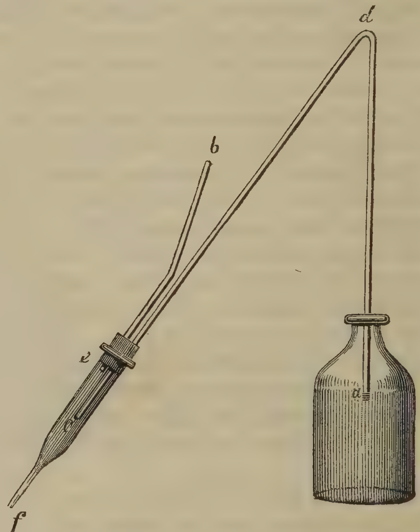


Fig. 114.



mit Wasser gefüllt und dann in umgekehrter Lage in dass Gefäſs *A* getaucht, so würde die Flüssigkeit einerseits bei *e* in das Gefäſs *A*, andererseits bei *c* ausflieſsen, wenn der Luftdruck dies nicht hinderte, welcher, so lange das Heberrohr niedriger ist, als 10,33 Meter, die Bildung eines leeren Raumes bei *a* unmöglich macht. Dem Druck der Atmosphäre wirkt aber einerseits eine Flüssigkeitssäule von der Höhe *ab*, andererseits aber eine gröſsere Säule *ac* entgegen und es bleibt somit ein Uebergewicht des Druckes in der Richtung *bac* übrig, welcher das Ausflie-

fsen der Flüssigkeit bedingt. Der senkrechte Abstand des Flüssigkeitsspiegels im Gefäfse *A* von der Mündung *c* des längeren Heberschenkels ist die Höhe der Säule, welche als bewegende Kraft wirkt, die Geschwindigkeit des Ausflusses ist der Quadratwurzel dieser Druckhöhe proportional, die Ausflussmenge steht aufserdem noch im Verhältniss des Querschnittes des Heberrohrs. — Man sieht, dass der Heber nur ausfliefsen kann, so lange die Mündung *c* tiefer liegt als der Spiegel der Flüssigkeit, gleichviel wie tief die Mündung *e* des ersten Schenkels in die Flüssigkeit hinabreichen mag. Dass aber in der That der Luftdruck die Ursache des Ausfliefsens ist, geht am schlagendsten daraus hervor, dass der Ausfluss unter der Glocke der Luftpumpe bei gehöriger Verdünnung aufhört.

Damit der Heber in Gang komme, muss er zuvor mit Flüssigkeit gefüllt seyn. So mannigfaltig die Arten sind, nach welchen man diese Füllung vornehmen kann, so ist doch die bei weitem gebräuchlichste das Füllen durch Ansaugen. Man saugt unmittelbar an der Mündung *c*, wenn die Flüssigkeit der Art ist, dass man keine Beschwerde empfindet, wenn man kleine Quantitäten in den Mund bekommt. Will man starke Säuren, Alkalien, Schwefelalkalien oder auch starken Weingeist durch den Heber fliefsen lassen, so bedient man sich am besten eines Instrumentes von der Form Fig. 113. Die Oeffnung *b'* wird dann mit dem Finger geschlossen, und *b* in die Flüssigkeit getaucht, worauf man bei *t* saugt, bis der Heber gefüllt ist. Die Kugel, welche in dem Saugrohre angebracht ist, schützt vor dem allzuplötzlichen Ansteigen der Flüssigkeit in den Mund. — Zu gleichem Zwecke kann man sich des folgenden von Mohr angegebenen Apparates, Fig. 114, bedienen. An einem Cölnischen Wasserglase ist der Boden abgesprengt, ein Kork luftdicht eingepasst, durch welchen, ebenfalls luftdicht, der längere Schenkel *dc* des Hebers, sowie das Saugrohr, *be* durchgehen. Taucht der Heber bei *a* in die Flüssigkeit und saugt man bei *b*, indem man die Mündung *f* geschlossen hält, so füllt sich der Heber und beginnt demnächst zu fliefsen. Da das Ende *e* des Saugrohres höher liegt, als das Ende *c* des Heberrohrs, so hat man nicht zu besorgen, dass Flüssigkeiten unvermuthet in das Saugrohr und den Mund dringen. Ebensowenig wird dieselbe mit dem Korke in Berührung kommen. — Man hat den Heber im Grofsen angewendet, um Wasser über Berge zu leiten; auch will man auf der Theorie des Hebers die Erklärung der intermittirenden Brunnen und periodischen Quellen gründen, wahrscheinlich jedoch mit Unrecht. — Z.

Heberbarometer s. Barometer. Bd. I. S. 679.

Hebetin s. Willemit.

Hedenbergit. Ein nach dem Schwedischen Chemiker Hedenberg benanntes, zur Gattung des Augit (s. d.) gehöriges Mineral. Seine chemische Zusammensetzung wird durch die allgemeine Augitformel $3RO . 2SiO_3$ ausgedrückt, RO besteht gröfstentheils aus Eisenoxydul und Kalkerde. Findet sich besonders zu Tunaberg in Schweden. *Th. S.*

Hederin, noch problematische, nicht näher untersuchte organische Base, welche nach Vendamme und Chevallier[1]) in dem Sa-

[1]) Journ. de Chim. méd. Bd. XVI.

men von Epheu, *Hedera Helix* enthalten ist. Es soll daraus erhalten werden, wenn man den zerstofsenen Samen mit saurem Wasser auszieht, die saure Lösung mit Kalkhydrat fällt, und den Niederschlag mit Alkohol behandelt. Nach dem Verdunsten des Alkohols soll dann das Alkaloid als eine sehr bitter schmeckende Substanz zurückbleiben. *H. K.*

Hederinsäure nennt Posselt [1]) eine von ihm in dem Epheusamen (*Hedera helix L.*) aufgefundene Säure, die man aus den gepulverten frischen Samen, nachdem dieselben zur Entfernung eines Fettes mit Aether behandelt worden, durch Kochen mit Alkohol, Abpressen und Abdestilliren des Alkohols erhält. Die beim Erkalten dieser Lösung abgeschiedenen Krystalle sind gelb gefärbt und lassen sich nur schwierig von dem Farbstoffe befreien. Aus einer mit Aether versetzten alkoholischen Lösung erhielt Posselt einmal farblose Krystalle von Hederinsäure. Sie krystallisirt in feinen weichen Nadeln und Blättchen; ist unlöslich in Wasser und in Aether; geruchlos, schmeckt wie Epheusamen. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Mit Basen bildet sie neutral reagirende, gallertartige Salze, die in Wasser meist unlöslich, in Alkohol löslich sind. Selbst das Kali- und Ammoniaksalz sind in Wasser schwer löslich; die alkoholische Lösung des letzteren giebt mit Silberlösung einen Niederschlag, der aus der kochenden alkoholischen Lösung sich krystallinisch abscheidet. Die Säure verliert bei 100° 5,4 Proc. Wasser; in höherer Temperatur zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit purpurrother Farbe. Ihre Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff . . .	66,46
Wasserstoff . . .	9,45
Sauerstoff . . .	24,09.
	100,00.

Ihre Formel ist noch unbekannt.

Neben der Hederinsäure enthalten die Epheusamen noch eine Säure, welche sich nur schwierig von jener trennen lässt. Sie ist in Wasser, Aether und Alkohol löslich und giebt mit Alkalien schön gelb gefärbte Verbindungen. Mit Eisenoxydsalzen färbt sich dieselbe grün; dies und ihr ganzes Verhalten zeigt, dass sie in die Reihe der Gerbsäuren gehört. *Sthr.*

Hedwigiabalsam ist der aus der zweiten Rinde des Baumes *Hedwigia balsamifera* ausschwitzende weiche, zähe Balsam genannt. Er ist im frischen Zustande sehr klebrig, von dunkelrother Farbe, scharfem und bitterem Geschmack und terpenthinartigem Geruch. Beim Verbrennen verbreitet er einen dem von Anime ähnlichen Geruch und wird daher vielfach zum Räuchern benutzt. Nach Bonastre [2]), welcher ihn untersuchte, enthält er gegen 12 Proc. eines flüchtigen ätherischen Oels, welches bei der Destillation mit Wasser übergeht. Letzteres hat eine hellgelbe Farbe, besitzt einen scharfen Geschmack und angenehmen terpenthinartigen Geruch; es ist unlöslich in Wasser, leichter als dieses, in 4 Thln. Alkohol löslich, und mit Aether in allen Verhältnis-

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX. S. 62.
[2]) Journ. de Chem. T. XII. p. 485.

sen mischbar. Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure scheinen es zu zersetzen, wobei es eine röthliche Farbe annimmt. — Aus dem nach Abscheidung des Oels durch Destillation bleibenden harzartigen Rückstande schied Bonastre durch Behandlung mit Alkohol zwei Harze ab, von denen das eine in Alkohol und Aether leicht löslich, das andere, von ihm Bursetin genannt, nur in Aether löslich, aber in kaltem Alkohol unauflöslich und auch in kochendem Alkohol nur wenig auflöslich war.

H. K.

Hedyphan (von ἡδυς, angenehm, und φαινειν, scheinen, hinsichtlich seines Demantglanzes) hat Breithaupt ein zur Gattung des Grünbleierzes (s. d.) gehöriges Mineral genannt, welches sich dadurch von dem gewöhnlichen Grün- oder Buntbleierz unterscheidet, dass ein Theil seines Bleioxyds durch Kalkerde ersetzt ist. Findet sich zu Långbanshytta in Schweden. *Th. S.*

Heerd. Ursprünglich bedeutet Heerd jede durch eine dazu geeignete Unterlage vorgerichtete, offene Feuerstätte. Der Metallurg bedient sich dieser Benennung dagegen auch für verschiedene Vorrichtungen, welche mehr oder weniger aufserhalb der Gränzen dieser Definition liegen und sich überhaupt auch durch keine andere Definition zusammenfassen lassen. Man wird dies einsehen, wenn man die Artikel Flammofen, Heerdofen und Schachtofen nachliest. Aufser gewissen Theilen dieser Oefen bezeichnet man ferner in einigen Fällen mit dem Namen Heerd das Material, aus welchem der Boden und die Wandungen des Heerdraumes bestehen. Dies ist namentlich beim Treibheerde (s. Abtreiben im Grofsen) der Fall. Hier heifst Heerd 1) der während des Abtreibens vom silberhaltigem Blei eingenommene Raum, 2) die feuerfeste Masse (Kalkmergel oder ausgelaugte Holzasche), von welcher dieser Raum zunächst eingefasst wird, 3) diese Masse, nachdem sie nach beendigtem Abtreiben mit Glätte (Bleioxyd) mehr oder weniger durchdrungen ist. Unter Heerdfrischen versteht man die durch einen reducirenden Schmelzprocess bewerkstelligte Zugutemachung dieser bleioxydhaltigen Heerdmasse. *Th. S.*

Heerdofen — oder auch kurzweg Heerd — nennt der Metallurg eine gewöhnlich nur mit sehr niedrigen Einfassungswänden versehene Feuerstätte, in welcher ein metallurgischer Process ausgeführt wird. Es giebt Heerdöfen ohne und mit Gebläse-Vorrichtung. — Von den Heerdöfen ohne Gebläse, welche die einfachsten Apparate sind, in denen man metallurgische Processe vornimmt, sind besonders Röstheerde und Saigerheerde von Wichtigkeit. Ein Röstheerd oder, wie man diese Vorrichtung auch nennt, eine Stadel besteht aus drei niedrigen (etwa 2—3 Fufs hohen) Mauern, welche von drei Seiten einen rechtwinkligen planirten Platz einschliefsen, der entweder mit Steinen gepflastert oder mit einer fest gestampften Gestübesohle versehen zu seyn pflegt. Zuweilen befindet sich auch an der gewöhnlich freien vierten Seite eine Mauer, die dann durchbrochen ist, um den nöthigen Zugang in das Innere des Stadelraumes zu gestatten. Alle Stadeln dienen zum oxydirenden Rösten von Erzen und Hüttenproducten. Die Saigerheerde, deren nähere Einrichtung, sich nicht gut ohne Zeichnung deutlich machen lässt, werden beim Saigerprocess (s. d. angewendet. — Heerdöfen mit Gebläse finden bei einigen der)

wichtigsten metallurgischen Processe ihre Anwendung, nämlich beim Frischen des Eisens, Gaarmachen des Kupfers und Feinbrennen des Silbers, in allen drei Fällen also bei oxydirenden Schmelzungen, welche die Reinigung der betreffenden Metalle von beigemischten fremden Bestandtheilen zum Zwecke haben. Die Einrichtung eines Eisenfrischheerdes findet man unter Eisen, Gewinnung (Bd. II. S. 730.), die eines Kupfergaarheerdes ist unter Kupfer, Gewinnung, nachzusehen. Ein Silberfeinbrennheerd besteht ganz einfach in einem gemauerten Unterbau, welcher zur Aufnahme des Testes dient. Man sehe den Artikel Abtreiben, Bd. I, S. 89. *Th. S.*

Hefe (Bärme, *levure*, *barm*, *yest*). Wenn man eine Zuckerlösung, welche eiweifsartige Stoffe gelöst enthält, z B. den Saft von Trauben oder einen Malzauszug, bei einer Temperatur zwischen 5⁰ und 30⁰ sich selbst überlässt, so trübt sich dieselbe und es scheidet sich ein fester Körper aus, gleichzeitig zerfällt der Zucker in Alkohol und Kohlensäure. (Siehe den Art. Gährung).

Die hierbei abgeschiedenen Körper bezeichnet man allgemein mit dem Namen Hefe, und man unterscheidet je nach der Natur der Flüssigkeit, aus der sie sich abgeschieden, Bierhefe, Weinhefe etc. Die an der Oberfläche der gährenden Flüssigkeit sich ansammelnde Hefe nennt man Oberhefe, die auf dem Boden des Gefäfses abgeschiedene, Unterhefe. Die Hefe besitzt im höchsten Grade die Eigenschaft, Zuckerwasser, womit man sie in Berührung bringt, in Gährung zu versetzen, und im Falle aufser Zucker auch schwefel- und stickstoffhaltige Körper in der Flüssigkeit enthalten sind, so nimmt die Hefe beträchtlich an Masse zu.

Die Bierhefe, so wie sie sich abscheidet, ist ein grauer schäumender Brei, von eigenthümlichem, säuerlichem Geruch, bitterem Geschmack und saurer Reaction. Nach den Untersuchungen von Cagniard-Latour, Schwan, Kützing, Quevenne, Mitscherlich und Blondeau besteht die Bier- und Weinhefe aus kleinen Kügelchen oder Bläschen (Zellen), die mit einem flüssigen Inhalt angefüllt sind. Dieselben besitzen meist eine etwas ovale Form und eine wechselnde Gröfse, die von den kleinsten beobachtbaren Dimensionen bis zu $0{,}01^{mm}$ steigen. Sie sind entweder einzeln oder in Haufen oder Ringen (Rosenkränzen) vereinigt. Nach Mitscherlich [1]) kann man bei der Bierhefe zwei verschiedene Formen unterscheiden. Die eine findet sich bei der Unterhefe und sie vermehrt sich bei einer Temperatur über 0⁰ und unter 7⁰, am schönsten findet man sie bei dem bairischen Bier, die andere Form dagegen lässt sich am bessten bei dem Weifsbier beobachten, sie vermehrt sich besonders bei 25⁰ und etwas darunter. Bringt man eine einzelne derartige Hefenzelle in einem Malzauszug unter das Fadenkreuz eines Mikroskops, so beobachtet man nach einiger Zeit eine Ausbauchung an irgend einer Stelle der Wand der Zelle, die erst wie ein Pünktchen erscheint und allmälig bis zu der Gröfse der Mutterzelle zunimmt. Dasselbe wiederholt sich an der Mutterzelle sowohl als an der Tochterzelle, so dass nach einiger Zeit ein Haufwerk von einzelnen, an einanderhängenden Zellen entstanden ist. M. sah innerhalb drei Tagen aus einer Zelle 30 Zellen entstehen, die 6 verschiedene Generationen bildeten. Jede einzelne Zelle enthält eine klare Flüssigkeit in einer Haut eingeschlossen, so dass keine

---

[1]) Lehrbuch der Chemie. Bd. I. S. 371.

Verbindung der Flüssigkeit zwischen den einzelnen Zellen stattfindet. Einige Zeit nachdem die Zelle die gehörige Gröfse erreicht hat, bilden sich im Innern derselben Kügelchen aus, die sich zuweilen rasch bewegen, zum Beweise, dsss sie in einer Flüssigkeit schwimmen. Nach längerer Zeit ändert sich der ganze Inhalt der Zelle zu solchen Kügelchen um, die sich manchmal zusammenlegen, so dass die Wand der Zelle als eine ganz dünne Hülle getrennt vom Inhalt erscheint. Bei der Unterhefe dagegen beobachtet man nie, dass sich an einer Zelle eine andere entwickelt, sondern sie besteht aus einer Menge einzelner Zellen von der verschiedensten Gröfse, die indessen von den Zellen der Oberhefe nicht verschieden sind. M. hält es für wahrscheinlich, dass sie sich auf die Weise vermehren, dass eine Zelle platzt und aus jedem Körnchen des Inhaltes sich eine neue Zelle bildet.

Nach der Untersuchung von Blondeau[1]) enthält die Bierhefe zwei verschiedene solche Zellen, welche er als Pilze betrachtet, nämlich *torvula cerevisiae* und *penicillum glaucum*. Die *torvula cerevisiae* bildet durchsichtige Kugeln, die sich mit grofser Schnelligkeit vermehren, aber stets getrennt bleiben und sich nicht zweigförmig ausbreiten; ihr Durchmesser beträgt im Mittel 0,01^{mm}. *Penicillum glaucum* findet sich zugleich damit in der Form von Kugeln vor, die höchstens einen Durchmesser von $^1/_{400}$^{mm} haben; beide Pilze lassen sich durch Filtration trennen, indem letztere durch ein Filter gehen, auf dem erstere bleiben. *Penicillum* vermehrt sich zuerst in der Form von Kügelchen, die sich aber bald verlängern und sich zu Verästelungen vereinigen. Bringt man zu den, durch das Filter gegangenen Kügelchen von *penicillum* Zucker, so entstehen bald die Verzweigungen und der Zucker geht in Milchsäure über. Die auf dem Filter gebliebene *torvula* führt denselben Zucker rasch in Alkoholgährung über. Dasselbe *penicillum* veranlasst, nach Blondeau, den Uebergang der Milchsäure in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas, sowie den des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak. Die Keime dieser Pilze sind, nach Blondeau, im Mehl, Traubensafte etc. nachweisbar.

Die frische Bierhefe zersetzt ferner Wasserstoffsuperoxyd schnell unter Gasentwickelung.

Die chemische Zusammensetzung der Hefe wurde hauptsächlich von Schlossberger[2]) und Mulder[3]) untersucht. Ersterer wandte hierbei theils Oberhefe theils Unterhefe an, welche sich in chemischer Hinsicht nicht von einander unterscheiden liefsen. Dieselbe wurde mit Wasser angerührt, absetzen gelassen und durch feine Leinewand geseiht, durch welche die Hefenzellen mit Leichtigkeit durchgehen. Die mit Wasser ausgewaschenen Hefenzellen wurden endlich noch mit Weingeist und mit Aether behandelt. Die Zusammensetzung der bei 100⁰ getrockneten Substanz war hiernach (C = 75).

	Oberhefe		Unterhefe	
Kohlenstoff	49,6	49,4	47,6	47,5
Wasserstoff	6,5	6,7	6,3	6,7
Stickstoff	11,8	12,4	9,8	9,8
Sauerstoff	31,5	31,1	36,3	36,0
	100,0	100,0	100,0	100,0

[1]) Journ. de Pharm. XII. 254.
[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLI. S. 193.
[2]) Mulder's physiologische Chemie, übersetzt von Kolbe. S. 50.

Aufserdem enthielt die Hefe Schwefel, der sich durch Kochen mit Kali in Schwefelkalium verwandeln liefs, und 2,5 bis 3,5 Proc. Asche.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Hefe mit der von andern Chemikern gefundenen, so ergeben sich grofse Verschiedenheiten, welche beweisen, dass die Hefe je nach der Dauer der Gährung verschieden zusammengesetzt ist und dass sie zugleich mit dem Zucker eine fortdauernde Veränderung erleidet. Dies giebt sich besonders durch den Stickstoffgehalt zu erkennen, der nach Dumas 15 Proc., nach Mitscherlich 10 Proc. und nach Marcet nur 7 Proc. beträgt. Es ist ferner schon von Döbereiner und Thénard nachgewiesen, dass der Stickstoffgehalt der Hefe bei der Gährung in Form von Ammoniak austritt. Der bei einem Ueberfluss von Zucker bleibende Hefenrückstand (*Hordeïn*), der keine Gährung mehr verursacht, ist stickstofffrei.

Die mikroskopische Untersuchung hatte schon gezeigt, dass die Hefe aus zwei verschiedenen Substanzen zusammengesetzt ist und es gelang Schlossberger, dieselben auf chemischem Wege zu trennen. Durch Behandlung mit sehr verdünnter Kalilauge löste sich der innere Theil auf, während die Hülle ungelöst zurückblieb. Durch Säuren liefs sich die gelöste Substanz in weifsen Flocken ausfällen; sie war nach dem Trocknen spröde, hornartig, gelb; löslich in Essigsäure. Die Zusammensetzung derselben nähert sich der des Caseïns der Buttermilch nach Mulder.

	Hefensubstanz		Caseïn
Kohlenstoff	55,1	—	54,4
Wasserstoff	7,5	—	7,3
Stickstoff	14,0	13,7	14,0
Sauerstoff	23,4	—	24,3
	100,0		100,0

Die Hülle der Zelle zeigte dagegen das Verhalten und die Zusammensetzung der Holzfaser (Cellulose). Sie wird weder von Alkalien noch von etwas verdünnten Säuren angegriffen, durch langes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aber in Zucker übergeführt. In 100 Th. fand Schlossberger 44,7 Kohlenstoff 6,6 Wasserstoff, und 8,7 Sauerstoff. Diesen Zahlen nach nähert sich die Zellenmembran der Hefe dem Skelett der Flechten und Schwämme. Der Kohlenstoffgehalt ist nur wenig (0,3 Proc.) gröfser als der des Amylums.

Die Asche der Bierhefe wurde von Mitscherlich analysirt, sie enthält in 100 Theilen.

	Frische Oberhefe v. d. Presshefenbereitg.	Unterhefe
Phosphorsäure	41,8	39,5
Kali	39,5	28,3
Phosphors. Magnesia: $PO_5 . 2MgO$.	16,8	22,6
Phosphorsaurer Kalk: $PO_5 . 2CaO$.	2,3	9,7
Aschenprocente	7,65	7,51

Durch Auswaschen mit kaltem Wasser verliert die Hefe nur wenig von ihrer Wirkung; das Waschwasser selbst bringt Zuckerwasser nicht in Gährung, aufser nach längerer Zeit, wahrscheinlich in Folge einer neuen Zellenbildung. Kocht man die Hefe dagegen 4 oder 5 Minuten mit Wasser, so hat sie die Eigenschaft, Gährung zu erregen, verloren und erlangt sie erst nach 12—15 Stunden wieder, und zwar in weit gerin-

gerem Grade wie früher (Quevenne). Durch Austrocknen bei 100° in der Art, dass sie brüchig wird, verliert sie sehr viel an Kraft, aber sie setzt noch Zuckerwasser in Gährung (*Quevenne*) (nach längerer Zeit?). Setzt man die Hefe mehrere Stunde einer Temperatur von — 12° aus, so verliert sie dadurch nicht merklich an Stärke. Durch blofses Stehenlas- für sich nimmt ihre Wirkung auf Zuckerwasser allmälig ab und ist nach mehreren Tagen vollständig verschwunden. Starker Alkohol, Creosot, Mineralsäuren, Oxalsäure, Blausäure, Sublimat, Quecksilberoxyd, sowie Alkalien verhindern die Wirkung der Hefe; arsenige Säure und Gerbstoff, Alaun, Bleizucker schwächen zwar die Kraft der Hefe, ohne jedoch den Eintritt der Gährung zu verhindern. Viele Salze, z. B. schwefelsaures Kali, essigsaures Natron, Calomel etc. scheinen sich ganz indifferent zu verhalten; geringe Mengen vegetabilischer Säuren, z. B. von Weinsäure, wirken dagegen vortheilhaft auf die Beschleunigung der Gährung ein.

Was die Natur der Hefe betrifft, so ist man jetzt darüber fast ganz einstimmig, dass sie nicht zur Klasse der Thiere (*Mycoderma* nach Desmazières) gerechnet werden darf, sondern dass sie als einfachste Zelle die niedrigste Stufe in der Pflanzenwelt einnimmt. Gewöhnlich bezeichnet man daher diese Zelle mit dem Namen Hefenpilz.

Dagegen wird die Wirkungsweise der Hefe auf sehr verschiedene Weise erklärt. So lange man noch die Hefenzellen als Thiere ansah, erklärte man das Zerfallen des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure als eine Folge der Verdauung in dem Körper des Thiers. Auch jetzt, wo man die Hefe als Pflanze betrachtet, schreibt man die Wirkung derselben der Lebenskraft zu, welche schwache Verwandtschaften zwischen verschiedenen Atomgruppen aufzuheben im Stande ist (Blondeau); aber es ist dies doch nur in dem Falle denkbar, dass eines der Zersetzungsproducte als Material zur Entwickelung der Pflanze (als Nahrung) aufgenommen würde. Berzelius und Mitscherlich erklären die Wirkungsweise der Hefe durch den Namen katalytische Kraft, oder Contactwirkung; sie schreiben demnach der Hefe eine eigenthümliche, unbekannte Kraft zu, wodurch indessen Nichts erklärt ist.

Liebig hat zuerst die Wirkungsweise der Hefe mit der verschiedener anderer Körper aus der organischen und unorganischen Chemie durch ein gemeinsames Band verbunden, indem er einen bekannten Satz der Mechanik auf die chemischen Erscheinungen anwandte, dass nämlich jedes in Bewegung gesetzte Atom, seine eigene Bewegung einem andern Atom mittheilen kann, dass sich in Berührung damit befindet, im Falle der Widerstand (die Verwandtschaft), der sich der Bewegung entgegensetzt, nicht hinreicht um sie aufzuheben.

Es findet demnach eine Uebertragung des Zustandes derBewegung, in dem sich die Hefe befindet, auf den Zucker Statt, die Elemente ordnen sich zu neuen einfacheren Verbindungen, deren Widerstand die Kraft der Hefe aufhebt.

Diese Erklärung ist ganz unabhängig von der Form der Hefe, denn zu welcher Klasse von Körpern man auch immer die Hefe rechnen mag, und dies wird nur von dem Orte, wohin man die Grenzsteine setzt, abhängen, so viel ist eine unwiderlegliche Thatsache, dass dieselbe sich in einem fortwährenden Zustande der Umsetzung (der Bewegung) befindet und dass mit dem Aufhören derselben auch die Fähigkeit, Gährung zu erregen, verschwunden ist.

Lüdersdorf hat einen Versuch angestellt, der beweisen sollte, dass die Form der Hefe das Bedingende ihrer Wirkung sey, indem er zeigte, dass die mit Wasser zermalmte Hefe, in welcher sämmtliche Zellen zerstört waren, keine Gährung mehr in Zuckerwasser hervorbrachte. Es ist jedoch von Schmidt nachgewiesen worden [1]), dass in Folge der Einwirkung der Luft auf die zertheilte Hefe, bei der erforderlichen langen Dauer des Reibens, die Hefe eine Aenderung in der Zusammensetzung erleidet, so dass die zerriebene Hefe nur den vierten Theil des Stickstoffgehalts der unzerriebenen enthält. Die zermalmte Hefe erregt dagegen Milchsäuregährung, ohne Entwickelung von Kohlensäure.

Es ist erwähnt worden, dass die Wirksamkeit der Hefe beim Aufbewahren abnimmt, sie geht nach einiger Zeit in stinkende Fäulniss über und hat in diesem Zustande die Eigenschaft, ganz wie faulender Käse, Zucker in Milchsäure überzuführen.

Die Hefe besitzt eine ausgedehnte Anwendung in den Gewerben, wie z. B. bei der Bier- und Brantweinfabrikation, Brotbereitung etc. (siehe Art. Bier, Branntwein, Brot). Obgleich nämlich die Zucker und eiweißartige Stoffe enthaltenden Flüssigkeiten durch Stehenlassen bei Luftzutritt von selbst Hefe abscheiden und in geistige Gährung übergehen, so beschleunigt man dieselbe doch wesentlich durch Zusatz von Hefe, so dass dieselbe für die Fabrikation von Bier und Branntwein unentbehrlich ist. Die Gährung des Traubensaftes dagegen lässt man freiwillig eintreten, ohne dass man Hefe zusetzt.

Hauptsächlich ist es die Bierhefe, die eine beträchtliche Anwendung erleidet und zwar in dem Zustande, wie sie sich aus der Bierwürze abgeschieden hat. Da dieselbe indessen sehr bald ihre Wirksamkeit verliert, und nicht überall frisch zu haben ist, so wendet man in der Presshefe oder trockenen Hefe, ein Mittel an, das die Bierhefe fast in allen Fällen ersetzen kann. Die Darstellung der Presshefe aus der Branntweinmaische macht einen bedeutenden Nebenzweig der Branntweinbrennerei aus und geschieht auf folgende Weise. Man maischt Roggenschrot mir Gerstenmalzschrot auf gewöhnliche Weise ein und kühlt die Maische mit dünner Schlempe. Auf 100 Pfd. Schrot setzt man nun $\frac{1}{2}$ Pfd. kohlensaures Natron zu, hierauf $\frac{3}{8}$ Pfd. Schwefelsäurehydrat, mit Wasser verdünnt, und setzt mit Hefe die Flüssigkeit in Gährung. Aus der stark gährenden Flüssigkeit nimmt man mittelst eines Schaumlöffels die Hefe ab, schlägt sie durch ein Haarsieb oder ein leinenes Tuch und lässt das Durchgegangene in kaltem Wasser absitzen. Man rührt den Absatz mehrmals in kaltem Wasser auf und presst denselben endlich bis er einen steifen knetbaren Teig bildet. Die Presshefe besitzt einen angenehmen obstartigen Geruch und erhält sich an kühlen Orten 2—3 Wochen lang. 100 Pfd. Schrot geben 6—8 Pfd. Presshefe.

Anstatt Bierhefe hat man noch eine Menge von anderen, sogenannten künstlichen Gährungsmitteln zur Branntweinbrennerei und Bierbrauerei vorgeschlagen, die sich alle darauf gründen, dass man zuerst einen kleinen Theil der in Gährung zu versetzenden Flüssigkeit (Maische) mit etwas Hefe für sich in Gährung bringt und die in voller Gährung befindliche Flüssigkeit zu der ganzen Masse der Maische zusetzt.

Stkr.

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXI. S. 171.

Heizmaterial, Heizmittel siehe **Brennmaterial** und **Gichtgase.**

Helen und

Helenen s. **Helenin.**

Helenen-Schwefelsäure s. **Helenin.**

Helenin. In der Alantwurzel (*Inula Helenium L.*) haben Geoffroy und Lefebure einen flüchtigen, krystallisirbaren Stoff entdeckt, welcher von Dumas [1]) analysirt und von Gerhardt [2]) genauer untersucht und mit dem Namen Helenin belegt wurde.

Das Helenin erfüllt in Gestalt von krystallinischen Erhabenheiten das Innere der kleinen, schon mit blofsen Augen wahrnehmbaren Höhlungen der Wurzel und wird daraus am besten durch Behandlung mit heifsem Alkohol, den es nach dem Verdunsten zurücklässt, weniger vortheilhaft durch Destillation mit Wasser erhalten. Es krystallisirt in vierseitigen, weifsen Prismen, von schwachem Geruch und Geschmack, ist leichter als Wasser und darin unlöslich; von Alkohol und Aether wird es dagegen reichlich aufgenommen; in ätherischen Oelen löst es sich in jedem Verhältniss. Schmilzt bei 72°, siedet bei 275 — 280° und wird hierbei mehr oder weniger verändert. Das längere Zeit im Schmelzen erhaltene Helenin erstarrt beim Erkalten ähnlich wie Colophonium. Beim Erwärmen löst es sich in Kalilauge und wird durch Salzsäure wieder unverändert abgeschieden. Durch Kalihydrat wird es beim Erhitzen zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich und wird durch Wasser wieder gefällt; beim Erhitzen schwärzt sich die Lösung unter Entwicklung von schwefliger Säure. Mit rauchender Schwefelsäure bildet Helenin eine dunkelrothe Masse, welche auf Wasserzusatz unter Abscheidung harzartiger Flocken grün wird; die wässerige Flüssigkeit enthält eine gepaarte Schwefelsäure — Heleninschwefelsäure — welche mit Baryt ein bitteres, in Wasser leicht lösliches Salz bildet, das beim Abdampfen zersetzt wird. Salzsäuregas wird von Helenin in grofser Menge aufgenommen, wobei es unter violetter Färbung flüssig wird.

Dumas gelangte durch die Analyse des Helenins zu der Formel $C_{14}H_9O_2$, Gerhardt stellte anfangs dafür die Formel $C_{15}H_{10}O_2$, später aber $C_{42}H_{28}O_6$ auf, welche letztere Formel am besten mit den Analysen übereinstimmt.

					Gerhardt.	Dumas.
42	Aeq.	Kohlenstoff	3150	76,83	76,2—76,8	76,3
28	»	Wasserstoff	350	8,54	8,5— 8,8	8,8
6	»	Sauerstoff	600	14,63	— —	—
			4100	100,00		

Verwandlungen des Helenins. a. Durch Chlor. Nach der ersten Angabe Gerhardt's wird im Wasserbade erwärmtes Helenin in der Weise von trocknem Chlorgas zersetzt, dass Salzsäure frei wird; der Rückstand bildet, nachdem er in Alkohol gelöst war, ein gelbes Pulver, das unter Entwicklung von Salzsäure leicht schmilzt, in Aether leicht,

---

[1]) Annal. d. Pharm. Bd. XV. S. 158.

[2]) Annal. de chim. et de phys. 2e sér. LXXII. 163. und 3e sér. XII. 188, so wie Annal. der Pharm. XXXIV. 192.

in kaltem Alkohol nur wenig löslich ist. Beim Erhitzen mit Aetzkalk liefert es viel Naphtalin. Gerhardt gab ihm anfangs die Formel $C_{15}H_{10}Cl_2O_2$, später dagegen $C_{42}H_{28}Cl_4O_6$, denen eine sehr verschiedene Zusammensetzung entspricht. Beide Formeln erklären nicht das Auftreten von Salzsäure, wenn dies nicht etwa in Folge einer weiteren Zersetzung geschieht.

b. Durch Salpetersäure. Beim Erhitzen von Helenin mit mäfsig concentrirter Salpetersäure löst es sich auf und beim Eingiefsen der Lösung in Wasser scheidet sich ein gelbes Harz aus — Nitrohelenin — welches sich in Ammoniak mit rother Farbe löst und durch Säuren wieder gallertartig gefällt wird. Blei und Silbersalze werden von dieser Lösung unvollständig gefällt. In Alkohol und Salpetersäure löst es sich leicht auf, durch einen Ueberschuss der letzteren wird es in Oxalsäure verwandelt. Bei einer Verbrennung erhielt Gerhardt Zahlen, welche mit der Formel $C_{15}H_9(NO_4)O_2$ übereinstimmten. Später wurde dieses Product nicht angeführt.

c. Durch wasserfreie Phosphorsäure. Helenin liefert bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure in der Vorlage eine gelbliche Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und schwach nach Aceton riecht. Es ist dieselbe ein Kohlenwasserstoff, welchen Gerhardt Helenen nennt. Im reinen Zustande ist derselbe farblos, von scharfem Geschmack, brennt mit rufsender Flamme, siedet gegen 200°, und befleckt Papier. Nach der ersten Angabe besitzt es die Formel $C_{15}H_8$, entsteht mithin aus Helenin durch blofses Austreten von Wasser. Nach der späteren Mittheilung kommt ihm die Formel $C_{38}H_{26}$ zu, so dass bei seiner Bildung neben Wasser auch Kohlenoxydgas austritt: $C_{42}H_{28}O_6 = 4\,CO + 2\,HO + C_{38}H_{26}$.

Beim Erwärmen von Helenen mit rauchender Schwefelsäure löst es sich mit rothbrauner Farbe auf, und die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit giebt beim Sättigen mit kohlensaurem Baryt ein äufserst bitteres, in Wasser lösliches Barytsalz, das sich nicht in Krystallen erhalten lässt. Gerhardt nennt es helenenschwefelsaurer Baryt. Nach einer Baryt- und Wasserstoffbestimmung giebt ihm Gerhardt die Formel: $C_{38}H_{25}S_2O_5 . BaO$.

d. Durch Kali-Kalk. Beim Erhitzen von Helenin mit Kali-Kalk auf 250° entweicht Wasserstoffgas und der in Wasser gelöste Rückstand lässt auf Zusatz von Salzsäure gelbliche, klebrige Flocken fallen, welche sich in Ammoniak lösen. *Stkr.*

Helenin-Schwefelsäure s. Helenin.

Helicin I. ist von Figuier ein Stoff[1]) genannt, welchen er als den medicinisch wirksamen der Helix pomatia betrachtet. Er zog ihn mit Alkohol aus, glaubt jedoch, dass er noch mit Fett verunreinigt gewesen sey. Nähere Untersuchungen darüber fehlen. *Md.*

Helicin II. nennt Piria nach *Salix Helix*, der Pflanze, woraus das Salicin dargestellt wird, das Product der Einwirkung schwacher Salpetersäure auf Salicin.

Formel des krystallisirten Salicins: $C_{52}H_{35}O_{31} = 2\,(C_{26}H_{16}O_{14}) + 3\,aq.$

---

1) Journ. Chem. med. VI. 113.

Zusammensetzung:

52 Aeq.	Kohlenstoff	3900,0	52,44
35 »	Wasserstoff	437,5	5,88
31 »	Sauerstoff	3100,0	41,68
1 Aeq.	Helicin.	7437,5	100,00

Man mengt, nach Piria's Vorschrift, einen Theil gepulvertes Salicin mit zehn Theilen Salpetersäure von 1,16 specif. Gew., schüttelt das Gemisch öfter um, und lässt es ruhig stehen. Nach 24 Stunden ist Alles aufgelöst, die gelbe Flüssigkeit riecht deutlich nach salicyliger Säure (Salicylwasserstoff). Bald darauf setzt sie Krystalle ab, die sich sehr schnell vermehren und die ganze Flüssigkeit erfüllen. Diese sind das Helicin, welches etwa ⅔ der angewendeten Menge des Salicins beträgt. Gewöhnlich bilden sich kleine Quantitäten einer stickstoffhaltigen, das Eisenchlorid blutroth färbenden Säure, welche Piria Anilotinsäure genannt, aber bis jetzt nicht weiter beschrieben hat. Um es davon zu befreien, wird es mit Aether behandelt, und der Rückstand aus heifsem Wasser krystallisirt. Es darf in der Lösung keine Einwirkung auf Eisenchlorid äufsern. Bei der Bildung des Helicins findet keine Gasentwicklung Statt; die Flüssigkeit enthält jedoch salicylige Säure aufgelöst, die nach Neutralisation der Salpetersäure mit Marmor daraus abdestillirt werden kann.

Dies Product entsteht ohne Zweifel erst durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das bereits gebildete Helicin.

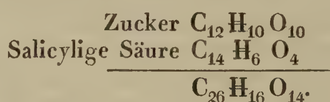
Das Helicin ist ein stickstofffreier, neutraler Körper, der sich nicht mit Basen vereinigt, und weder auf Eisenchlorid noch auf essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, Chlorbaryum oder Chlorkalium eine Reaction äufsert. Es krystallisirt in weifsen Nadeln, zu Büscheln vereinigt; es ist geruchlos, von schwach bitterm Geschmack; in kaltem Wasser wenig löslich braucht es bei 8^0 C. 64 Thle. Wasser; in siedendem löst es sich in solcher Menge, dass die Lösung beim Erkalten vollkommen erstarrt. Weingeist löst es leichter als Wasser, in Aether ist es unlöslich. Anhaltendes Sieden zerlegt die wässerige Lösung nicht.

Bei 100^0 lässt es 4,5 Proc. Krystallwasser (3 Aequivalenten HO entsprechend) fahren, und erhält ein mattes Ansehen; bei etwa 175^0 schmilzt es zu einer öläbnlichen Flüssigkeit, welche zu einer weifsen krystallinischen Masse erstarrt. Wird die Flüssigkeit längere Zeit in Oelbade erhitzt, so stöfst sie nebst Wasserdämpfen den Geruch nach salicyliger Säure aus, und erstarrt alsdann nicht mehr so leicht, bis sie endlich bei fortgesetzter Schmelzung nach dem Erkalten bis zu der gewöhnlichen Temperatur gar nicht mehr krystallisirt, sondern langsam zu einer harzartigen Masse erhärtet. Diese so veränderte Masse wird weder von Wasser noch von Alkohol aufgelöst; gegen Kali verhält sie sich wie unverändertes Helicin; mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht zersetzt sie sich zum Theil und entwickelt salicylige Säure; der gröfste Theil verwandelt sich wieder in unverändertes Helicin. Bei der trocknen Destillation giebt das Helicin viel salicylige Säure und glänzende Kohle.

Die fixen Alkalien und alkalischen Erden bewirken in der Kälte nur eine gröfsere Auflöslichkeit des Helicins in Wasser; bei höherer Temperatur zerlegen sie es und bilden salicylige Säure, die sich mit der Base verbindet.

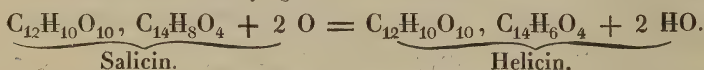
Concentrirte Säuren zerlegen das Helicin in salicylige Säure und Zucker, welcher nach Neutralisation mit kohlensaurem Bleioxyd durch Weingeist ausgezogen werden kann. — Durch Synaptas wird das Helicin augenblicklich zerlegt; die Flüssigkeit färbt Eisenchloridlösung sogleich violett, und nach einigen Stunden erhält man durch Destillation die ganzen Menge salicylige Säure, welche die angewendete Menge des Helicins geben kann. Aus der Flüssigkeit kann man nach Coagulation des Synaptas Traubenzucker gewinnen. Auch Bierhefe zersetzt das Helicin, wobei jedoch der Zucker gleichfalls in Gährung übergeht.

Das Helicin ist also, wie auch die Analyse erweist, eine Verbindung von Zucker und salicyliger Säure, daher es auch das Licht ganz ähnlich wie das Salicin polarisirt. Seine Zusammensetzung kann demnach durch die rationelle Formel: $C_{12}H_{10}O_{10}, C_{14}H_6O_4$ ausgedrückt werden.



$$\begin{array}{rl} \text{Zucker} & C_{12}H_{10}O_{10} \\ \text{Salicylige Säure} & C_{14}H_6O_4 \\ \hline & C_{26}H_{16}O_{14}. \end{array}$$

Von dem Salicin unterscheidet es sich durch 2 H, welche es weniger enthält. Seine Bildung wird dadurch erklärt, dass die Salpetersäure dem im Salicin enthaltenen Saliretin ($C_{14}H_8O_4$) 2 Aeq. Wasserstoff entzieht, und dasselbe in salicylige Säure verwandelt.

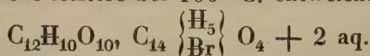


$$\underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}, C_{14}H_8O_4}_{\text{Salicin.}} + 2\,O = \underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}, C_{14}H_6O_4}_{\text{Helicin.}} + 2\,HO.$$

Bei gehöriger Verdünnung der Salpetersäure wird der in dem Salicin enthaltene und mit Saligenin verbundene Zucker nicht zerlegt, sondern bleibt in Verbindung mit der nun erzeugten salicyligen Säure; durch stärkere Säure wird auch der Zucker zerstört, und es treten dann nur die Oxydationsproducte der salicyligen Säure auf, zum Theil in Verbindung mit den Elementen der Salpetersäure, und bilden nach einander die Anilotinsäure, die Indig- und die Picrinsalpetersäure.

Substitutionsproducte des Helicins. Durch Behandlung des Helicins mit Chlor und Brom, welche unter Bildung von Brom- und Chlorwasserstoffsäure lebhaft darauf einwirken, entstehen chlor- und bromhaltige Verbindungen, welche dem Helicin in ihren chemischen Eigenschaften sehr nahe stehen, und als Helicin betrachtet werden können, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor oder Brom vertreten ist.

Bromhelicin: $C_{26}H_{15}BrO_{14} + 2$ aq., entsteht durch Schütteln von Helicin mit bromhaltigem Wasser, welches so lange fortgesetzt wird, als sich letzteres noch entfärbt. Das Helicin verwandelt sich dabei in eine gallertartige Masse, welche ausgepresst und in siedendem Wasser gelöst, beim Erkalten wieder zur Gallerte wird, die zu einem schmutzig weifsen Pulver eintrocknet. Es ist als eine Verbindung von 1 Aeq. Traubenzucker mit 1 Aeq. bromsalicyliger Säure und 2 Aeq. Krystallwasser anzusehen, welche letztere bei 100° C. entweichen:



$$C_{12}H_{10}O_{10}, C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\Br\end{matrix}\right\}O_4 + 2\text{ aq.}$$

Es verhält sich übrigens dem folgenden Chlorhelicin sehr ähnlich.

Chlorhelicin: $C_{26}H_{15}ClO_{14}$. Wird Helicin in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche mit Wasser geschüttelt, und das Chlor so oft er-

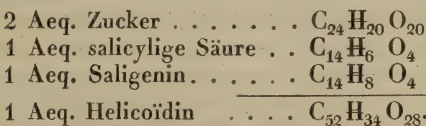
neuert, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwindet, so verwandelt es sich unter Aufblähen in eine durchsichtige gallertartige Masse, welche unreines Chlorsalicin ist. Dasselbe, zwischen Leinwand ausgepresst, darauf mit destillirtem Wasser gewaschen und in siedendem Wasser gelöst, schiefst beim Erkalten der Lösung in kleinen weifsen, den Krystallen des Helicins sehr ähnlichen Nadeln an, mitunter erstarrt auch die ganze Flüssigkeit wieder zu einer amorphen kleisterähnlichen Masse.

In beiden Formen enthält es verschiedene Mengen Krystallwasser. Es schmeckt bitter, ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heifsem wie auch in Weingeist auflöslich. Kali zerlegt es in der Hitze in Zucker und chlorsalicyligsaures Kali; auf gleiche Weise wird es durch Säuren zersetzt; die chlorsalicylige Säure ($C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_4$) entweicht beim Kochen, und setzt sich in farblosen Nadeln in dem Retortenhalse an. Synaptas zerlegt das Chlorhelicin langsamer, aber ganz ähnlich wie das Helicin. Es besteht analog dem Bromhelicin aus 1 Aeq. Zucker und 1 Aeq. chlorsalicyliger Säure $= C_{12}H_{10}O_{10}, C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right\}O_4$; im krystallisirten Zustande enthält es wahrscheinlich 1 Aeq., im gallertartigen 2 Aeq. Wasser.

Durch Behandeln von Helicin, welches in Alkohol gelöst ist, mit Chlorgas, erhält man einen pulverförmigen weifsen Niederschlag, der die Zusammensetzung des wasserfreien Chlorhelicin hat, $C_{26}H_{15}ClO_{14}$, aber in Wasser und Alkohol unlöslich ist, auch weder durch Synaptas, noch durch Alkalien oder Säuren in Zucker und chlorsalicylige Säure zerlegt wird. Es ist mit dem wasserfreien Chlorhelicin isomerisch [1]).

Md.

Helicoïdin. Löst man Salicin in Salpetersäure von 1,09 spec. Gew., so erhält man aus der Masse nach einigen Tagen Krystalle, welche dem Helicin sehr ähnlich sind, indessen aufser dem Zucker und salicyliger Säure noch unverändertes Saligenin enthalten. Um sie von letzteren zu reinigen, genügt es, sie durch Waschen mit kaltem Wasser von der anhängenden Salpetersäure zu befreien, und aus heifsem Wasser umzukrystallisiren. Piria nenn die Verbindung Helicoïdin. Es besteht aus $C_{52}H_{34}O_{28} + 3$ Aeq. und ist zusammengesetzt aus



2 Aeq. Zucker	$C_{24}H_{20}O_{20}$
1 Aeq. salicylige Säure . .	$C_{14}H_6\ O_4$
1 Aeq. Saligenin.	$C_{14}H_8\ O_4$
1 Aeq. Helicoïdin	$C_{52}H_{34}O_{28}$.

Synaptas zerlegt es in Saligenin, Zucker und salicylige Säure; ebenso reagiren die Alkalien und die Säuren, welche letzteren das Saligenin durch Wasserentziehung in Saliretin ($C_{14}H_6O_2$) umwandeln.

Das Helicoïdin darf nicht als ein Gemenge des unveränderten Salicins mit Helicin betrachtet werden, da das Salicin von den Alkalien nicht angegriffen werden würde, während hier das Saligenin von Zucker getrennt wird [2]). *Md.*

---

[1]) Piria in Ann. d. Chem. et de Phys. 3iem. Sér. T. XIV. p. 257. — Journ. für prakt. Chem. XXXVI, 341. — Ann. der Chem. Bd. LVI. S. 64.

[2]) Piria in Ann. der Chem. Bd. LVI. S. 69.

Heliotrop (von ἥλιος, Sonne, und τροπή, Wendung) ist der antike Name eines Steines, von welchem Plinius behauptet, dass er unter Wasser dem Sonnenlichte zugewendet mit rothem Widerscheine glänze. Man hat diesen Namen auf eine Chalcedonart übergetragen, welche sich durch seladon- oder lauchgrüne Farbe mit eingemengten blutrothen oder gelben Punkten auszeichnet. Jene von Plinius erwähnte Eigenschaft besitzt dieselbe nicht. Der Heliotrop wird zu Ring- oder Schmucksteinen verwendet. *Th. S.*

Helleborin. Ein harzartiger Körper, welcher mit Alkohol aus der Wurzel von *Helleborus hiemalis* ausgezogen werden kann, nach dessen Verdunsten er als fast weiſse, krystallinisch-körnige, weiche, leicht schmelzbare Masse zurückbleibt. Er schmeckt sehr scharf und theilt diesen Geschmack auch dem Wasser mit, in welchem er durch Vermittelung der übrigen Bestandtheile der Wurzel, Zucker, Extract, Stärke und einer stickstoffhaltigen Substanz, etwas auflöslich ist.

Die Wurzel von *Helleborus niger*, mit welcher die obige zuweilen verwechselt wird, enthält ein scharfes, fettes Oel, mit Aether ausziehbar, nach dessen Verdunsten es als weiche, gelbbraune Masse zurückbleibt. Es reagirt sauer, lässt sich leicht verseifen und giebt dann bei der Destillation mit Weinsteinsäure eine flüchtige Säure. An der Luft verliert das Oel allmälig seine Säure und damit auch seine Schärfe. Auf diesem Oele beruht wahrscheinlich die drastisch purgirende Eigenschaft der schwarzen Nieswurzel. *Wp.*

Helm s. **Destillation.**

Helmintholith (ἕλμινς, Wurm, und λιθος, Stein), opalisirender Muschel-Marmor, hat man einen meist dunkel gefärbten Kalkstein benannt, der sich durch das schöne — gewöhnlich rothe und grüne — Farbenspiel der in ihm vorkommenden fossilen Muscheln auszeichnet. Man gewahrt dies besonders an geschliffenen Stücken. Fundorte solchen Muschel-Marmors sind unter anderen in Kärnthen, bei Hall in Tyrol u. s. w. Man verarbeitet ihn zu verschiedenen Luxusartikeln. *Th. S.*

Helonin s. **Veratrinharz.**

Helvin (von *helvus*), röthlich, gelb, in Bezug auf die gewöhnliche Farbe dieses Minerals), tetraedrischer Granat, ist eine wegen ihrer eigenthümlichen Zusammensetzung sehr merkwürdige Mineralspecies. Sie bildet das einzige Beispiel von einer natürlich vorkommenden Verbindung eines Silikates mit einem Schwefelmetalle. Auſserdem ist der Helvin durch einen nicht unbeträchtlichen Beryllerdegehalt ausgezeichnet. Er wurde zuerst von Vogel analysirt, welcher Chemiker aber gerade die beiden charaktristischsten Bestandtheile desselben, nämlich Schwefel und Beryllerde, übersah und überdies auch seinen Mangangehalt sehr unrichtig bestimmte. Die genauere Kenntniss der chemischen Constitution des Helvin verdanken wir C. Gmelin[1]). Derselbe hat zwei Analysen des Helvin ausgeführt, welche folgende Resultate ergaben[2]).

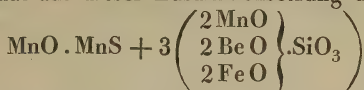
---

[1]) Poggend. Annal. III. 53.

[2]) Erstes Supplem. zu Rammelsberg's Handwörterbuch der Mineralogie. S. 70.

	I.	II.
Kieselerde	33,26	35,27
Beryllerde	12,03	9,47
Eisenoxydul	5,56	7,99
Manganoxydul	44,68	42,13
Schwefel	5,057	(5,057)
Glühverlust	1,155	(1,155)
	101,742	101,072

Rammelsberg hat aus dieser Zusammensetzung die Formel



$$MnO . MnS + 3\left(\left.\begin{matrix}2\,MnO\\2\,BeO\\2\,FeO\end{matrix}\right\} .SiO_3\right)$$

entwickelt. Dieselbe schliefst sich besonders an das Resultat der zweiten Analyse. Ob sie aber ein vollkommen richtiges Bild von der chemischen Constitution des Helvin entwirft, ist eine Frage, welche ohne wiederholte Untersuchung nicht beantwortet werden kann. — Der Helvin besitzt einen glasartigen Fettglanz, ist an den Kanten durchscheinend und kommt gewöhnlich von wachs- oder honiggelber, zuweilen aber auch von gelblich brauner, öl-, oliven- und zeisiggrüner Farbe vor. Er pflegt etwas härter als Feldspath zu seyn. Specif. Gew. = 3,1 — 3,3. Findet sich gewöhnlich krystallisirt. Krystallform: Tetraeder. — Chlorwasserstoffsäure zersetzt das fein geriebene Mineral unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und unter Abscheidung gelatinöser Kieselerde. — Am ausgezeichnetsten und in beträchtlichster Menge ist der Helvin bei Schwarzenberg im Sächsischen Erzgebirge vorgekommen. Diese Fundstätte galt lange Zeit für die einzige, bis man den Helvin auch im Brauneisenstein der Breitenbrunner Gegend (in Sachsen) antraf. In neuerer Zeit ist derselbe — wiewohl nur als grofse Seltenheit — auch in Norwegen (am Hörtekollen, einem Berge im Lierthale unweit Drammen) gefunden worden, und zwar unter ähnlichen Verhältnissen wie zu Schwarzenberg, nämlich begleitet von Granat und verschiedenen Erzen. *Th. S.*

Hemipinsäure. Zersetzungsproduct der Opiansäure, von Wöhler[1]) entdeckt.

Formel der bei 100° getrockneten Säure: $HO . C_{10} H_4 O_5$.

Zusammensetzung:

10 Aeq.	Kohlenstoff	750,0	53,10
5 »	Wasserstoff	62,5	4,42
6 »	Sauerstoff	600,0	42,48
		1412,5	100,00

Sie enthält 1 At. = 7,97 Proc. durch Basen vertretbares Wasser. Die krystallisirte Säure enthält aufserdem 2 At. Krystallwasser.

Die Darstellung der Hemipinsäure gelingt am besten auf folgende Weise: Eine siedende Auflösung von Opiansäure in Wasser wird mit Bleisuperoxyd vermischt und verdünnte Schwefelsäure so lange tropfenweise zugesetzt, bis eine Entwickelung von Kohlensäure einzutreten anfängt. Aus der etwas erkalteten Flüssigkeit wird das aufgelöste Blei

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. L. 17.

durch Schwefelsäure gefällt, worauf man das Filtrat zur Krystallisation verdunstet. War noch etwas unzersetzte Opiansäure vorhanden, so scheidet sich diese zuerst ab und es gelingt leicht, die Hemipinsäure durch Umkrystallisiren vollkommen rein zu erhalten.

Da die Opiansäure durch Oxydation aus dem Narcotin entsteht, so kann die Hemipinsäure auch direct aus diesem durch Behandeln mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, mit Braunstein und Salzsäure, und nach Blyth[1]) auch durch Einwirkung von Platinchlorid erhalten werden.

Durch Hinzutreten von 1 At. Sauerstoff zu 1 At. Opiansäure entstehen 2 At. Hemipinsäure: $O_{20}H_8O_9 + O = 2\,(C_{10}H_4O_5)$.

Sie krystallisirt in geschobenen vierseitigen Prismen mit schief aufgesetzter Endfläche, verliert ihr Krystallwasser schon unter 100°, röthet Lackmuspapier, hat einen schwach sauren, etwas zusammenziehenden Geschmack, schmilzt bei 180° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Beim vorsichtigen Erhitzen zwischen zwei Schalen sublimirt sie in glänzenden Blättchen, auf Platinblech erhitzt verbrennt sie mit leuchtender Flamme. Sie löst sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Wird die heifse wässerige Lösung mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure vermischt, so wird sie zerstört und scheint ganz in Kohlensäure und Wasser zu zerfallen.

Von den Verbindungen der Hemipinsäure mit Basen ist nur das Silbersalz analysirt, es ist ein weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag, dessen Zusammensetzung durch die Formel $AgO . C_{10}H_4O_5$ ausgedrückt wird.

Die Bleiverbindung bildet ebenfalls einen weifsen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der sich aber in essigsaurem Blei auflöst und sich später in durchsichtigen Krystallwarzen abscheidet. Die Verbindung mit Eisenoxyd bildet einen schön orangegelben Niederschlag. Das Ammoniaksalz ist krystallinisch und luftbeständig. *Str.*

Hemitropie (von ἡμι, halb, und τροπη, Wendung) ist eine eigenthümliche Art von Zwillingsbildung bei Krystallen, welche durch die Vorstellung erklärt werden kann, dass man sich einen einzelnen Krystall durch eine, in krystallographischer Hinsicht Bedeutung habende Fläche getheilt, und die beiden resultirenden Hälften nach gewissen Gesetzen gegen einander verschoben denkt. Unter den Zwillingskrystallen des Kalkspathes werden solche Hemitropien besonders häufig angetroffen. *Th. S.*

Hepar. Mit diesem allgemeinen Namen, der ursprünglich der leberbraunen Farbe der Kalischwefelleber entlehnt ist, sind verschiedene pharmaceutische Präparate belegt:

Hepar sulphuris Kalinum, Kali sulphuratum, Kalischwefelleber, wird auf verschiedene Weise dargestellt und ist darnach auch in seiner Zusammensetzung verschieden.

Früher bereitete man Schwefelleber dadurch, dass man in einem bedeckten Tiegel schwefelsaures Kali mit Kohle oder kohlenhaltigen Substanzen reducirte. Man erhielt eine braune, mehr oder weniger mit Kohle verunreinigte, geschmolzene Masse, aus der ersten Schwefelungsstufe des Kaliums = K S bestehend. Reiner erhält man dieselbe, wenn

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. L. S. 43.

schwefelsaures Kali in der Hitze der reducirenden Wirkung von Wasserstoff ausgesetzt wird, so lange sich Wasser bildet. Gegenwärtig wird die Schwefelleber nicht mehr auf solche Weise dargestellt, sondern die Pharmakopoeen lassen vielmehr ein Gemenge von trockenem kohlensauren Kali und Schwefel in einem bedeckten Tiegel oder eisernen Gefäfse bei gelinder Hitze zusammenschmelzen und, nachdem die Masse angefangen, ruhig zu fliefsen, dieselbe auf einen reinen Stein oder in einen eisernen Mörser giefsen, sobald sie erkaltet ist, gröblich zerstofsen und in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahren. Das Verhältniss von kohlensaurem Kali und Schwefel wird verschieden vorgeschrieben, bald zu gleichen Theilen, nahezu entsprechend 4 Aeq. kohlensaures Kali und 16 Aeq. Schwefel, oder 2 Thle. kohlensaures Kali und 1 Thl. Schwefel, entsprechend 4 Aeq. kohlensaures Kali und 10 Aeq. Schwefel, mit einem geringen Ueberschusse des ersteren.

Früher glaubte man, der Schwefel verbinde sich direct mit dem Kali und treibe die Kohlensäure aus. Als man nachher in Schwefelleberlösungen schwefelsaures Kali fand, erklärte man sich die Entstehung desselben durch Zersetzung des Wassers. Man nahm an, ein Theil des Schwefels verbinde sich mit dem Sauerstoff desselben, der andere mit dem Wasserstoff; der entstandene Schwefelwasserstoff bleibe in Verbindung mit dem Schwefelalkali. Wäre diese Erklärung richtig, so müsste man auch in der Auflösung des Einfach-Schwefelkaliums in Wasser Schwefelsäure finden; was aber nicht der Fall ist. Die Wirkung des Schwefels auf Kali oder kohlensaures Kali (die Kohlensäure entweicht beim Schmelzen) ist vielmehr ganz analog der des Chlors, Broms und Jods. Er oxydirt sich auf Kosten eines Theils Kali zu Schwefelsäure oder unterschwefliger Säure, welche sich mit unzersetztem Kali verbinden. Das reducirte Kalium verbindet sich dann mit einem andern Theile Schwefel zu einem Polysulphuret, entweder KS_5, wenn man gleiche Theile kohlensaures Kali und Schwefel genommen, oder KS_3, wenn das Verhältniss von 2:1 beobachtet ist.

Ob sich in der Schwefelleber Schwefelsäure oder unterschweflige Säure bildet, ist allein von der beim Schmelzen inne gehaltenen Temperatur abhängig. Lässt man das Gemisch von kohlensaurem Kali und Schwefel bei einer Temperatur zusammenschmelzen, die den Schmelzpunkt des Schwefels nicht sehr übersteigt, so bildet sich nur unterschwefligsaures Kali. Bei gleichen Theilen kohlensaures Kali und Schwefel findet die Reaction nach folgendem Schema Statt:



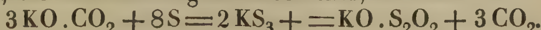
$$12\,KO.CO_2 + 48\,S = 8\,KS_5 + 4\,KO.S_2O_2 + 12\,CO_2$$

Wird aber die Hitze bis zum Rothglühen gesteigert, so setzt sich das unterschwefligsaure Salz in schwefelsaures Kali und Fünffach-Schwefelkalium um:



$$8\,KS_5 + 4\,KO.S_2O_2 = 9\,KS_5 + 3\,KO.SO_3.$$

Bei Anwendung von 2 Thln. kohlensaures Kali und einem Theil Schwefel, die meistens vorgeschrieben sind, hat man



$$3\,KO.CO_2 + 8\,S = 2\,KS_3 + = KO.S_2O_2 + 3\,CO_2.$$

Wird dies Product nun stärker erhitzt, so erfolgt eine Umsetzung des unterschwefligsauren Kalis in derselben Weise wie oben angegeben; zu gleicher Zeit kann aber auch das überschüssige kohlensaure Kali, welches sich in der Masse befindet, sowohl auf das nun entstandene Fünffach-Schwefelkalium, wie auf das Trisulphuret reducirend einwirken, und unter Entwicklung von Kohlensäure etc. ein niedrigeres Sulphuret,

etwa das Bisulphuret hervorbringen, wodurch die Schwefelleber statt der braunen eine schmutzig grüne Farbe erhält.

Wird Schwefel mit überschüssigem Kalihydrat in gelinder Hitze zusammengeschmolzen, so entweichen Wasserdämpfe, auf der Oberfläche scheidet sich ein weiſses Salz ab und beim Erkalten erhält man eine mehr oder weniger rothe Masse, je nach dem Ueberschusse des Kalihydrats. Das weiſse Salz ist unterschwefligsaures Kali, die rothe Farbe deutet auf Bildung von Einfach-Schwefelkalium.

Auch auf nassem Wege kann man Schwefelleber oder wenigstens eine Auflösung derselben in Wasser bereiten, dadurch dass man Kalilauge mit Schwefel kocht. Man erhält eine schön gelb gefärbte Flüssigkeit, die Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali enthält. Letzteres lässt sich nachweisen durch Chlorbaryum, welches einen Niederschlag von unterschwefligsaurem Baryt hervorbringt, oder durch Alkohol, welcher das Salz ausscheidet und Schwefelkalium aufgelöst behält, oder endlich durch vorsichtigen Zusatz von essigsaurem Zinkoxyd, bis die Lauge farblos geworden. Nach dem Filtriren und Abdampfen erhält man Krystalle von unterschwefligsaurem Kali. Es ist nicht ermittelt, welche Schwefelungsstufe hierbei gebildet wird, jedenfalls ein Polysulphuret, aber abgesehen davon, lässt sich die Reaction zwischen Schwefel und Kali folgendermaſsen darstellen:



$$3\,KO + xS = 2\,KSx + KO\,.\,S_2O_2.$$

Hiernach müsste sich in der Auflösung auf 2 At. Schwefelkalium 1 At. unterschwefligsaures Kali befinden. Man findet aber von letzterem immer ein gröſseres Verhältniss. Dies hat einestheils seinen Grund darin, dass sich das Schwefelkalium während des Kochens durch den Sauerstoff der Luft theilweise oxydirt, anderntheils darin, dass das gebildete Polysulphuret Wasser zersetzt, wodurch einerseits Schwefelwasserstoff gebildet wird, welches sich in der That während des Kochens regelmäſsig entwickelt, andererseits aber Aetzkali, welches nun mit dem überschüssigen Schwefel des Polysulphurets in Wechselwirkung tritt, unterschwefligsaures Kali und Schwefelkalium bildet. Es scheint hier etwas Aehnliches vorzugehen, wie bei der Wechselwirkung von Schwefelbaryum und Wasser. Kleine Portionen Wasser, auf Schwefelbaryum gegossen, lösen anfangs Schwefelbaryum auf, späterhin aber Aetzbaryt, und concentrirt man eine Auflösung von Schwefelbaryum in Wasser durch Kochen, so scheidet sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Aetzbaryt ab. Nehmen wir an, dass das Einfach-Schwefelkalium sich mit Wasser in Aetzkali und Schwefelwasserstoff zersetze, so wird sich beim bloſsen Kochen dieser Lösung kein Schwefelwasserstoff entwickeln, weil das Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium durch Kochen nicht zersetzt wird und Aetzkali und Schwefelwasserstoff in solchem Verhältniss da sind, dass sie sich gegenseitig sättigen. Setzt man nun aber Schwefel zu, mit andern Worten, bringt man ein Polysulphuret hervor, so wird der Schwefel mit dem Aetzkali unterschwefligsaures Salz und Schwefelmetall bilden und Schwefelwasserstoff nunmehr frei werden.

Eine mit kohlensaurem Natron bereitete Schwefelleber ist nicht gebräuchlich, doch wirken kohlensaures Natron und Schwefel ebenso auf einander wie kohlensaures Kali und Schwefel, nur bedarf es dazu einer etwas höhern Temperatur.

Die Kalischwefelleber aus 2 Th. kohlensaurem Kali und 1 Th. Schwefel ist eine dunkelbraune Masse, welche an der Luft schmutzig

grün wird und leicht zerfliefst. Dabei riecht sie nach Schwefelwasserstoff, herrührend von der Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure. Ihr Geschmack ist, ähnlich dem von Schwefelwasserstoffwasser, bitter, zugleich alkalisch. Sie giebt mit 2 Th. kaltem Wasser eine schmutzig grüne Auflösung, welche unter stetem Geruch nach Schwefelwasserstoff an der Luft allmälig farblos wird, indem sich sowohl Schwefel als Kalium oxydiren und unter Abscheidung des im Polysulphuret enthaltenen überschüssigen Schwefels unterschwefligsaures, späterhin auch wohl schwefligsaures und schwefelsaures Kali bilden. In Alkohol löst sich nur das in der Schwefelleber enthaltene Schwefelmetall, das unterschwefligsaure oder schwefelsaure Salz derselben, so wie ein Ueberschuss von kohlensaurem Kali bleiben ungelöst zurück. Versetzt man eine Auflösung von Kalihepar mit verdünnter Säure, so schlägt sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff sogenannte Schwefelmilch nieder. Ist der Zusatz der Säure vorsichtig in kleinen Portionen geschehen, so erfolgt bei fernerem Zugiefsen von Säure nach dem ersten weifslichen Niederschlage von Schwefel noch ein gelb gefärbter, herrührend aus der Zersetzung der durch die Säure aus dem unterschwefligsauren Salze abgeschiedenen unterschwefligen Säure.

Die Kalischwefelleber wird hauptsächlich zu Bädern gebraucht, mit und ohne Zusatz von Säure. Auch innerlich hat man sie angewendet.

Hepar sulphuris calcareum, *Calcaria sulphurata*, Kalkschwefelleber.

Auch für dieses pharmaceutische Präparat hat man verschiedene Bereitungsarten. Einige Pharmakopoeen lassen ein Gemisch, von 7 Th. Gyps und 1 Th. Kohle oder Kienholz in einem bedeckten Tiegel so lange glühen, bis das Pulver weifs erscheint. Dabei wird der schwefelsaure Kalk durch die Kohle zu Schwefelcalcium (Ca S) reducirt und es entweicht Kohlensäure und Wasserdampf. Andere schreiben vor, 1 Th. Aetzkalk mit $1\frac{1}{2}$ Th. Schwefel (oder ein Gemisch von 3 Th. Kreide und 1 Th. Schwefel, oder auch von gleichen Theilen präparirter Austerschalen und Schwefel) genau gemengt in einem bedeckten lutirten Tiegel einige Minuten lang der Rothglühhitze auszusetzen. Wie bei der Kalischwefelleber hat hier die angewandte Temperatur und deren Dauer Einfluss auf die chemische Constitution des Präparats. In gelinderem und weniger anhaltendem Feuer bildet sich neben Einfach-Schwefelkalium unterschwefligsaurer Kalk, bei stärkerem und länger fortgesetztem Glühen aber auch schwefelsaurer Kalk. Gewöhnlich findet sich beides.

Die nach einer dieser Vorschriften bereitete Kalkschwefelleber ist ein graues, grauweifses, zuweilen röthliches oder bräunliches Pulver, welches mit Wasser befeuchtet nach Schwefelwasserstoff riecht, alkalisch und schwefelig schmeckt. Von Wasser bedarf sie 500 Th. zur Auflösung. Letztere ist farblos und kann durch Abdampfen im Vacuo zur Krystallisation gebracht werden. Mit Säuren entwickelt sie Schwefelwasserstoff ohne Abscheidung von Schwefel.

Zur Darstellung von Schwefelmilch pflegt man sich eine Kalkschwefelleberlösung zu bereiten, dadurch dass man Kalkmilch mit Schwefel kocht. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelgelb und enthält neben unterschwefligsaurem Kalk Fünffach-Schwefelcalcium, welches letztere auf Zusatz von Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff reichlich Schwefel fallen lässt. Diese Verbindung, gehörig concentrirt, setzt in verschlossenen Gefäfsen nach längerer Zeit hyacinthrothe Krystalle ab.

Hepar antimonii, Antimonleber, Spiefsglanzleber. S. d. Art. Antimonsulphur, Verhalten zu Schwefelmetallen. Bd. I. S. 446.

Unter dem Namen *Hepar antimonii* kommt ein Präparat vor, welches durch Verpuffen von gleichen Theilen Salpeter und Schwefelantimon entsteht. Es bildet eine geschmolzene, dunkel leberbraune Masse.

Bei dieser Verpuffung reicht der Sauerstoff des Salpeters nicht hin, um das Schwefelantimon ganz zu oxydiren, vielmehr wird nur der Schwefel desselben theilweile in Schwefelsäure verwandelt, die sich dann mit einem entsprechenden Theile Kali, welches aus dem Salpeter durch Zerstörung der Salpetersäure frei geworden, zu schwefelsaurem Kali verbindet. Anderntheils oxydirt sich durch die Salpetersäure ein Theil Antimon zu Antimonoxyd; eine höhere Oxydationsstufe kann sich nicht bilden, weil das überschüssige Schwefelantimon dieselbe gleich wieder reduciren würde. Es wird dadurch Kali frei, welches mit unzersetztem Schwefelantimon in Wechselwirkung tritt, indem es seinen Sauerstoff gegen Schwefel austauscht, Antimonoxyd und Schwefelkalium bildet. Letzteres verbindet sich dann mit Schwefelantimon. Demnach hat das Antimonoxyd in der Masse einen doppelten Ursprung, indem es nämlich theils durch den Sauerstoff der Salpetersäure, theils durch den des Kalis entsteht. Es hat grofse Verwandtschaft zum Schwefelantimon und verbindet sich daher theilweise mit demselben, anderntheils aber auch mit Kali. Wird die geschmolzene Masse nun mit Wasser behandelt, so lösen sich darin schwefelsaures Kali und eine Verbindung von Schwefelkalium mit Schwefelantimon auf, im Rückstande bleibt eine Verbindung von Antimonoxyd mit Kali und eine andere von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Diese letztere ist bekannt unter dem Namen *Crocus antimonii.* *Wp.*

Hepatit (von *Hepar*, Schwefelleber) heifst ein mit bituminösen Stoffen gemengter Schwerspath, welcher beim Reiben oder Schlagen einen hepatischen Geruch entwickelt. Findet sich im Alaunschiefer zu Andrarum in Schonen, auf Gängen bei Kongsberg in Norwegen und an einigen anderen Stellen. *Th. S.*

Herbstfäden s. Fibroin. Seite 119.

Herderit (nach dem Königl. Sächsischen Oberberghauptmann v. Herder benannt) ist ein auf der Ehrensfriedersdorfer Zinnsteinlagerstätte als grofse Seltenheit angetroffenes Mineral. Nach einer von Plattner damit vorgenommenen qualitativen Untersuchung besteht es aus wasserfreier phosphorsaurer Thonerde, phosphorsaurem Kalk und Fluorcalcium. — Der Herderit besitzt Apatithärte und ist überhaupt in seinem Aeufsern dem Apatit ähnlich. Sein spec. Gew. ist jedoch nicht unbeträchtlich geringer, nämlich = 2,985 (das des Apatit = 3,17 — 3,25). Krystallform: rhombisch. *Th. S.*

Herrerit Ueber die wahre chemische Natur dieses zu Albarradon in Mexico gefundenen Minerals ist bis jetzt nichts Zuverlässiges bekannt. Nach del Rio ist es ein Carbonat von Zinkoxyd mit Nickeloxyd und etwas Kobaltoxyd. Herrera dagegen giebt an, dass er es aus 31,86 Kohlensäure, 55,58 Tellur und 12,32 Nickeloxyd zusammengesetzt gefunden habe, was allerdings wie eine Unmöglichkeit aussieht.

— Von pistazien-, smaragd- und grasgrüner Farbe, glas- bis perlmutterglänzend, durchscheinend. Etwas weniger hart als Feldspath. Spec. Gew. = 4,3. Spaltbar nach den Flächen eines Rhomboeders. *Th. S.*

Herschelit. Dies zuerst von Levy bestimmte und zu Ehren Herschel's benannte Fossil ist neuerlich von Damour analysirt worden. Zwei sehr nahe mit einander übereinstimmende Analysen führen zur Formel $3 RO . 2 SiO_3 + 3 (Al_2O_3 . 2 SiO_3) + 15 HO$. Dies ist, nach Connel's Analyse, die Formel des Kalk-Harmotom (s. Harmotom) von Giants Causevay in Irland. Durch die Beschaffenheit von RO sind jedoch beide Mineralien verschieden. Während nämlich beim Irländischen Kalk-Harmotom (Phillipsit) RO = 4,85 Kalkerde, 5,55 Kali und 3,70 Natron, ist RO beim Herschelit = 8,33 — 9,35 Natron, 4,39 — 4,17 Kali und 0,38 — 0,25 Kalkerde. — Weifs oder bläulich weifs; durchscheinend bis undurchsichtig; schwach perlmutterglänzend. Härte zwischen Flussspath und Apatit. Spec. Gew. = 2,11. Krystallysirt in hexagonalen Säulen mit basischer Spaltbarkeit. — In einem vulkanischen Gesteine, begleitet von Kalk-Harmotom, zu Aci Reale auf Sicilien. *Th. S.*

Hesperiden s. Campher. Bd. II. S. 44 ff.

Hesperidin ist ein in den Früchten der Gattung Citrus enthaltener, krystallisirbarer Stoff, der von Lebreton[1]) entdeckt wurde. Am einfachsten stellt man Hesperidin aus unreifen, bitteren Pomeranzen auf die Weise dar, dass man die grüne Haut und den inneren Theil entfernt und den weifsen, schwammigen Theil der Frucht mit 25—30° warmem Wasser behandelt. Man concentrirt die Flüssigkeit stark, sättigt die Säure hierauf mit Kalkwasser und dampft zur Syrupconsistenz ein. Den Rückstand behandelt man mit Alkohol von 40°, filtrirt und destillirt den Alkohol ab, wobei ein bitterer körniger Rückstand bleibt, welchen man in einer Flasche mit seinem 20fachen Gewicht destillirten Essigs schüttelt, worauf beim ruhigen Stehen das Hesperidin sich in warzenförmigen Massen abscheidet, die man mit Wasser auswäscht und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält das Hesperidin hierdurch in weifsen, seideglänzenden Blättchen, die geruchlos aber von bitterem Geschmack sind. Kalter Alkohol löst nur wenig, kochender eine bedeutende Menge auf. In Aether ist es unlöslich. Es löst sich in 60 Th. kaltem Wasser und scheidet sich beim Erkalten gröfstentheils wieder ab. Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser wird es zersetzt, löst sich beim Sieden nicht mehr auf, sondern schwimmt als wachsartige Masse auf dem Wasser. Die Lösungen des Hesperidins zeigen keine Reaction mit Pflanzenfarben. In kaustischen Alkalien löst es sich leicht auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit orange-gelber Farbe gelöst, die später in roth übergeht; auf Zusatz von Wasser wird die Flüssigkeit wieder blassgelb. Durch Salpetersäure wird es in der Kälte orangengelb gefärbt, beim Erwärmen damit löst es sich mit blassgelber Farbe und liefert neben Oxalsäure eine bittere gelbe Substanz. Von sehr concentrirter Essigsäure wird es in der Wärme gelöst und auf Zusatz von Wasser nicht niedergeschlagen; beim freiwilligen Verdunsten bleibt Hesperidin in warzenförmigen Kry-

---

[1]) Journ. de Pharm. XIV. 377.

stallen zurück. Aetherische und fixe Oele lösen es weder in der Wärme, noch in der Kälte. Neutrales und essigsaures Bleioxyd fällen die wässerige Lösung nicht; auch die alkoholische Lösung wird von essigsaurem Bleioxyd nicht getrübt. Eisenoxydsalze geben einen roth-braunen Niederschlag.

Bei einer 109⁰ übersteigenden Temperatur schmilzt es zu einem durchsichtigen, gelblichen Harz und nimmt hierbei einen bitter-süſsen Geschmack an. Es hat hierauf die Eigenschaft verloren, aus Alkohol zu krystallisiren. In höherer Temperatur wird es vollständig zersetzt und verbrennt mit ruſsender Flamme, unter Verbreitung eines schwachen aromatischen Geruchs.

Unter demselben Namen hat Widemann[1]) eine aus unreifen Pomeranzen erhaltene Substanz beschrieben, welche in manchen Eigenschaften von dem vorhergehenden Körper abweicht. Sie wurde durch wochenlanges Digeriren unreifer, aber ziemlich groſser (3 Zoll) Pomeranzen mit Spiritus von 0,900 specif. Gew. in Krystallblättchen erhalten, welche in 40 Th. Wasser von 20⁰ und 10 Th. kochendem Wasser sich lösten und beim Erkalten in durchsichtigen, geschoben vierseitigen Prismen anschossen. In Alkohol waren sie unlöslich und wurden davon aus der wässerigen Lösung niedergeschlagen. Sie röthen Lackmuspapier und entwickeln aus kohlensaurem Ammoniak Kohlensäure. Auch soll ihre Lösung durch basisch essigsaures Bleioxyd langsam getrübt werden. Die übrigen Eigenschaften dieses Stoffes stimmen mit den von Lebreton angegebenen überein. Jonas[2]) hat diese Angaben Widemann's bestätigt und zugleich angegeben, dass es von Alkalien, auch von Ammoniak oder Kalkwasser mit gelber oder gelbgrüner Farbe gelöst werde, wonach hierbei eine Zersetzung stattzufinden scheint. Beim Kochen dieser Lösungen mit verdünnter Säure scheidet sich ein harzartiger, orangefarbener Niederschlag ab, der sich in Kali mit rother Farbe löst.

Das Hesperidin enthält keinen Stickstoff, die Zusammensetzung desselben ist unbekannt. *Stkr.*

Hessische Tiegel s. Tiegel.

Hessonit (von ἥσσων, weniger, hinsichtlich der geringeren Härte und Schwere dieses Minerals im Vergleich zu Zirkon, mit welchem man den Hessonit früher vereinigen wollte). Man sehe den Artikel Granat. *Th. S.*

Heteromorphismus (von ἕτερος, anders, und μορφη, Gestalt). Hierunter versteht man die Eigenschaft zweier oder mehrerer Verbindungen, trotz der gleichen Anzahl und Gruppirung ihrer Atome, verschiedene Krystallformen zu besitzen. So z. B. sind Eisenvitriol, $FeO.SO_3 + 7 aq.$, und Zinkvitriol, $ZnO.SO_3 + 7 aq.$, heteromorph; denn trotz ihres gleichen Formel-Schema krystallisirt der erstere klinorhombisch, der Zinkvitriol dagegen rhombisch. Der Grund hiervon liegt in diesem Falle darin, dass Fe und Zn und ebenso FeO und ZnO nicht isomorph sind. *Th. S.*

Heteroklin s. Kieselmangan.

---

[1]) Buchner's Repertor. XXXII. 207.
[2]) Archiv d. Pharm. XXVII. 186.

Heterosit (von ἕτερος, anders, verschieden, hinsichtlich seiner verschiedenartigen Färbung), auch **Hetepozit**, heifst ein zu den Phosphaten gehöriges Mineral, dessen Zusammensetzung, nach Dufrénoy's Analyse, durch die Formel



$$2(5FeO.2PO_5) + 5MnO.2PO_5 + 5HO$$

ausgedrückt werden kann. Von Säuren wird es gelöst. Bildet krystallinische Massen von blättriger Textur. Seine Farbe, grünlich Grau ins Blaue, verändert sich auf seiner während längerer Zeit der Luft ausgesetzt gewesenen Oberfläche in Violett. Härte gewöhnlich etwas geringer als Feldspath. Spec. Gew. = 3,524. Fettglänzend. — Im Granit zu Huereaux bei Limoges. *Th. S.*

Heulandit s. **Stilbit.**

Heveen s. **Caoutschuköl.** Bd. II. S. 71.

Hexenmehl syn. mit **Leucopodium.**

Highate-Harz s. **Harze, fossile.** Seite 826.

Himmelsäther s. **Aether.** Bd. I. S. 105.

Himmelsmanna ist eine veraltete Bezeichnung für den aus den Blättern von *Hedysarum Alhagi* austropfenden, an der Sonne erhärteten Saft.

Hippursäure, Harnbenzoesäure, Urinsäure, ein Hauptbestandtheil des Harns der Herbivoren, von Liebig entdeckt und analysirt. Formel des Hippursäurehydrats: $HO.C_{18}H_8NO_5$.

Zusammensetzung:

				in 100 Thln.
18 Aeq.	Kohlenstoff . .	1350,0	. .	60,34
9 »	Wasserstoff . .	112,5	. .	5,02
1 »	Stickstoff . . .	175,0	. .	7,82
6 »	Sauerstoff . . .	600,0	. .	26,82
1 Aeq.	Hippursäurehyd. =	2237,5	. .	100,00

Atomgewicht der hypothetisch wasserfreien Säure = 2125.

Schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts hatte Rouelle die Beobachtung gemacht, dass im Harn der Kühe und Kameele eine Säure vorkommt, deren Eigenschaften im Wesentlichen mit denen der Benzoesäure übereinstimmen. Seine Angaben wurden kurz darauf von Fourcroy und Vauquelin [1]) bestätigt, welche diese Säure auch im Pferdeharn, und zwar in solcher Menge fanden, dass sie schon durch alleinigen Zusatz von Salzsäure daraus abgeschieden werden konnte. Auch sie fanden sie in ihren Eigenschaften mit der Benzoesäure übereinstimmend.

Im Jahre 1829 entdeckte Liebig [2]) die Hippursäure, welche er auf ganz ähnliche Weise aus Pferde- und Kuhharn darstellte, wie Fourcroy und Vauquelin die Benzoesäure. Es wurde dadurch wahrscheinlich, dass die früheren Beobachter die Hippursäure irriger Weise für Benzoesäure gehalten hatten, und dieses um so mehr,

---

[1]) Trommsd. Journ. Bd. VI. St. II. S. 197.
[2]) Annal. d. Phys. u. Chem. XVII. 389. Annal. der Pharm. XII. 20.

da die erstere durch Einwirkung von Säuren und Alkalien leicht in Benzoesäure übergeht, die Hippursäure also bei der Reinigung eine Zersetzung erlitten haben konnte. Spätere Beobachtungen haben aber gezeigt, dass der Harn von denselben Thieren bald Hippursäure, bald Benzoesäure enthalten kann, und dass also nicht alle früheren Angaben, nach denen Benzoesäure gefunden wurde, als unrichtig zu betrachten sind. — Im normalen Zustande der Bewegung und Arbeit enthält der Urin des Pferdes Benzoesäure, sobald es ruhig im Stalle steht Hippursäure.

Die Hippursäure findet sich aber nicht nur im Harn der Grasfresser, sie ist auch ein constanter Bestandtheil des menschlichen Harns, und Liebig konnte sie bei gemischter Nahrung, in etwa gleicher Menge wie die Harnsäure, darin nachweisen. In einigen Fällen wird ihre Menge bedeutender und Bouchardat hat eine eigene Krankheitsform, die sogenannte Hippurie, daraus zu bilden gesucht; sie kommt aber in Krankheiten vor, die offenbar in keiner näheren Beziehung zu einander stehen, und diese Annahme ist deshalb nicht zulässig. Lehmann[2]) fand sie im Harn eines Diabeticus und Pettenkofer[3]) im Harn eines dreizehnjährigen Mädchens, welches am Veitstanz litt, in grofser Menge, jedoch nur so lange, als die Patientin von Aepfeln und Brot lebte; als später ihr Nervenleiden geheilt war und sie wieder die gewöhnlichen Speisen zu sich nehmen konnte, war auch ihr Harn eben so constituirt wie der anderer Menschen.

Durch wiederholte Versuche ist es aufser Zweifel gesetzt, das nach dem Genusse von Benzoesäure, Bittermandelöl oder Zimmetsäure auch im Harn gesunder Menschen die Hippursäure in gröfserer Menge auftritt. Die Vermuthung, dass aus der Benzoesäure bei der Verdauung Hippursäure gebildet werde, ist schon vor längerer Zeit von Wöhler[4]) ausgesprochen worden; sie gründete sich auf einen früheren Versuch, den derselbe über den Uebergang der Benzoesäure in den Harn angestellt hatte, und bei welchem er aus dem Harn eines Hundes, dem ½ Drachme Benzoesäure gegeben war, eine Säure[5]) abschied, die der Beschreibung nach nichts anderes als Hippursäure gewesen seyn kann, die er aber damals, als diese Säure noch unbekannt war, nicht von der Benzoesäure unterschieden hatte. Ure[6]) wies zuerst mit Sicherheit nach, dass nach dem Genusse von Benzoesäure der Harn des Menschen Hippursäure enthalte, und zu gleichen Resultaten gelangten auch Keller[7]) und Baring-Garrod[8]). Nach Ure soll dabei die Harnsäure aus dem Urin verschwinden, was aber weder durch Keller's, noch durch Baring-Garrod's Versuche bestätigt wurde; nach Letzterem vermindert sich dagegen die Menge des Harnstoffs. Die Bildung der Hippursäure im thierischen Organismus aus blausäurefreiem Bittermandelöl und Benzoeäther wurde von Wöhler und Frerichs[9]), die

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. L. 169.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. VI. 113.
[3]) Annal. der Chem. u. Pharm. LII. 86.
[4]) Berzelius' Lehrbuch der Chemie. 1831. IV. 376.
[5]) Tiedemann's Zeitschr. f. Physiologie. I. 142.
[6]) Prov. med. and surg. Journ. 1841.
[7]) Annal. der Chem. u. Pharm. XLIII. 108.
[8]) Journ. de Pharm. et de Chim. Janv. 1843. p. 40.
[9]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXV. 336 und 338.

Bildung aus Zimmtsäure von Marchand und Erdmann [1]) nachgewiesen. Nach dem Genuss von spiriger Säure (salicyliger Säure) kann keine Hippursäure im Harn entdeckt werden.

Bei der Darstellung der Hippursäure glaubte man früher ganz besondere Sorgfalt auf die Abdampfung des Harns verwenden zu müssen, weil für die Thatsache, dass der Harn von denselben Pferden bisweilen Hippursäure, bisweilen nur Benzoesäure liefert, anfangs keine andere wahrscheinliche Erklärung gefunden werden konnte, als dass durch zu starkes Erhitzen des Harns die Hippursäure in Benzoesäure verwandelt werde. Später lernte man aber die Umstände kennen, unter denen der Harn wirklich Benzoesäure enthält; dies ist immer der Fall, wenn die Thiere Anstrengungen ausgesetzt waren, es liefert deshalb der Harn von Luxuspferden gewöhnlich Hippursäure, wogegen in den meisten Fällen aus dem Harne von Ackerpferden nur Benzoesäure erhalten wird. Durch Versuche hat Gregory [2]) aufserdem nachgewiesen, dass Kuh- und Pferdeharn, der mit etwas Kalkmilch vermischt ist, bei Siedhitze abgedampft werden kann, ohne dass die Hippursäure in Benzoesäure übergeht.

Am besten wird die Hippursäure auf folgende Weise dargestellt: Frischer Harn von Kühen oder Pferden, die ruhig im Stall gestanden haben, wird mit Kalkhydrat vermischt, einmal aufgekocht und die klar abgegossene oder durch einen Spitzbeutel geseihte Flüssigkeit bei Siedhitze auf $1/8$ — $1/10$ des ursprünglichen Volums eingedampft. Nach dem vollkommenen Erkalten wird die Hippursäure durch rohe Salzsäure, die man in kleinen Portionen, zuletzt in Ueberschuss zusetzt, abgeschieden, nach etwa 12 Stunden auf einem Filtrum gesammelt und einige Male mit kaltem Wasser gewaschen. Sie ist durch fremde Materien braun gefärbt. Um sie zu reinigen, kann man auf zweierlei Weise verfahren: 1) Man löst die Säure unter allmäliger Erwärmung, zuletzt bis zum Sieden, in der erforderlichen Menge gesättigten Chlorwassers auf und lässt erkalten. Sie scheidet sich dann in grofsen farblosen Krystallen aus. Man giefst die Flüssigkeit davon ab, spült die Krystalle einige Male mit kaltem Wasser ab und lässt sie nochmals aus einer siedend bereiteten Lösung in reinem Wasser krystallisiren. 2) Man löst die unreine Säure in einer hinreichenden Menge siedender Kalkmilch, trennt die Lösung, die hippursaure Kalkerde und Aetzkalk enthält, durch Coliren und Pressen vom Rückstande, erhitzt bis nahe zum Sieden, fällt die freie Kalkerde durch einen Strom von Kohlensäuregas und zerlegt darauf den hippursauren Kalk durch vorsichtigen Zusatz einer Lösung von kohlensaurem Natron. Der sich abscheidende kohlensaure Kalk fällt mit einem grofsen Theil der färbenden Materien nieder. Die noch bräunlich gefärbte neutrale Lösung von hippursaurem Natron wird nöthigen Falls durch Abdampfen concentrirt, nach dem Erkalten mit reiner Salzsäure übersättigt und die ausgeschiedene Hippursäure sogleich abfiltrirt. Setzt man anfangs unter starkem Schütteln nur ganz wenig Salzsäure hinzu, so scheidet sich mit der zuerst gefällten Hippursäure fast die ganze Menge des durch Säuren fällbaren Farbstoffs ab und die später abgeschiedene Hippursäure ist dann so rein, dass sie durch einmaliges Auflösen in siedendem Wasser, Behandeln mit Blut-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. XXVI. 491.

[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXIII. 125.

kohle und Umkrystalliren vollkommen weiſs erhalten werden kann. — Sollte sich aus einer vorläufigen Probe ergeben, dass sie noch nicht vollständig durch Blutkohle entfärbt wird, so löst man sie noch einmal in Kalkmilch und verfährt mit der Lösung wie früher.

Um aus verhältnissmäſsig kleinen Mengen frischen Menschenharns die Hippursäure abzuscheiden, hat Liebig folgende Vorschrift gegeben: Der im Wasserbade zur Syrupsconsistenz verdampfte Harn wird mit etwas Salzsäure vermischt und mit einem Volum Aether geschüttelt, durch welchen die Hippursäure ausgezogen wird. Da sich aber der Aether gewöhnlich nicht gut abscheidet, so fügt man dem Gemisch, nachdem es eine Stunde lang gestanden hat, etwa $1/_{20}$ seines Volums Alkohol hinzu, worauf sogleich die Scheidung erfolgt. Durch den Alkohol enthält die ätherische Schicht zugleich etwas Harnstoff gelöst, sie wird deshalb abgenommen und mit etwas Wasser geschüttelt, wodurch Alkohol und Harnstoff aufgenommen werden, während die Hippursäure in Aether gelöst bleibt und durch Verdunsten desselben krystallisirt erhalten werden kann.

Beim langsamen Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sich die Hippursäure in blendend weiſsen, oft 2 — 3 Zoll langen rhombischen Prismen mit zwei- oder vierflächiger Zuspitzung ab. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser. 600 Theile lösen bei 0° C. 1 Theil der Säure, in kochendem Wasser und in Weingeist ist sie leicht löslich, viel weniger in Aether. Die wässerige Lösung röthet das Lackmuspapier. Mit Kali oder Kalkhydrat erhitzt entwickelt sie Ammoniak. Sie schmilzt in gelinder Wärme und erstarrt krystallinisch. Von der Benzoesäure unterscheidet sie sich nicht nur durch ihre ausgezeichnete Krystallform, sondern auch durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser, durch ihr Verhalten zu Alkalien und durch die Zersetzungsproducte, welche sie bei der trockenen Destillation liefert.

Zersetzungen: 1) Durch Erhitzen. Wird Hippursäure der trockenen Destillation unterworfen, so schmilzt sie, wird schwarz und der Hals der Retorte füllt sich mit einer krystallinischen Masse, die hauptsächlich aus benzoesaurem Ammoniak besteht, das durch ein rothes, nach Tonkabohnen riechendes Oel gelb bis rosenroth gefärbt ist; auſserdem entwickelt sich ein starker Geruch nach Blausäure und es bleibt eine beträchtliche Menge einer porösen Kohle zurück. — Mit dem vierfachen Gewicht Aetzkalk vermischt und erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure, die sich mit der Kalkerde verbindet, in Ammoniak und ein gelbliches, angenehm riechendes Oel, wahrscheinlich Benzol (Liebig).

2) Durch Säuren. In erwärmter concentrirter Schwefelsäure löst sich die Hippursäure ohne Schwärzung und wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Beim Erhitzen der Lösung über 120° scheidet sich Kohle ab, es entweicht schweflige Säure und zugleich bildet sich ein Sublimat von Benzoesäure (L.). Auch in kochender concentrirter Salzsäure ist die Hippursäure ohne Zersetzung löslich, wird aber die Lösung etwa ½ Stunde lang gekocht, so zerfällt sie, nach Dessaigne's [1]) Beobachtung, unter Aufnahme von 2 At. Wasser in Glycin (Glycocoll), welches sich mit der Salzsäure verbindet, und in Benzoesäure, dieselbe Zersetzung erleidet sie beim Kochen mit

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LVIII, 322.

Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt ist, mit Salpetersäure und selbst mit Oxalsäure.

Wird in eine Lösung von Hippursäure in concentrirter Salpetersäure Stickoxydgas geleitet, so entweicht Stickstoffgas und es entsteht eine neue stickstofffreie Säure, deren Zusammensetzung, nach Strecker [1]), durch die Formel $C_{18}H_8O_8$ ausgedrückt wird. Sie ist leicht löslich in Aether. Mit Baryt bildet sie ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches Salz. Das Silbersalz, $AgO.C_{18}H_7O_7$, löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln, aus denen sich beim Erhitzen Bittermandelöl entwickelt.

Durch Chlorwasser wird die Hippursäure nicht verändert. (L.).

3) Durch Alkalien. Bei halbstündigem Kochen der Hippursäure mit einem Ueberschuss von Kali oder Natron entsteht benzoesaures Alkali und Leimzucker (Dessaigne).

4) Durch Bleisuperoxyd. Wird Hippursäure mit Bleisuperoxyd gekocht, so bildet sich hippursaures Bleioxyd und ein anderer Theil der Säure wird unter Entwickelung von Kohlensäure zersetzt Zerlegt man das hippursaure Bleioxyd durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure, kocht dann von Neuem mit Bleisuperoxyd und wiederholt dasselbe Verfahren so oft, bis endlich keine Kohlensäure-Entwickelung mehr stattfindet, so erhält man eine bleifreie, vollkommen neutral reagirende Lösung, aus der beim Abdampfen weifse spiefsige Krystalle von Benzamid anschiefsen (Fehling).

5) Durch Braunstein und Schwefelsäure. Beim Kochen einer Auflösung von Hippursäure mit Braunstein und sehr verdünnter Schwefelsäure entweicht eine beträchtliche Menge Kohlensäure, und die Lösung enthält aufser dem Mangansalz schwefelsaures Ammoniak und Benzoesäure, die sich beim Erkalten ausscheidet (Pelouze).

Das Zerfallen der Hippursäure in Benzoesäure und Glycin beim Kochen mit Säuren und Alkalien scheint dafür zu sprechen, dass sie eine gepaarte Verbindung von Glycin mit Benzoesäure sey ($C_{14}H_6O_4 + C_4H_5NO_4 - 2HO = C_{18}H_9NO_6$); wahrscheinlicher aber ist es, dass sie zu den Amidsäuren gehört, dass sie als die Amidverbindung einer zweibasischen Säure ($C_{18}H_8O_8$) betrachtet werden muss. Diese Säure ist vor Kurzem von Strecker aus der Hippursäure dargestellt, wurde aber noch nicht näher untersucht. Unter der Voraussetzung, dass sie eine Verbindung von Benzoesäure mit Fumarsäure oder einer damit isomeren Säure sey ($C_{14}H_6O_4 + C_4H_2O_4 = C_{18}H_8O_8$), würde die rationelle Formel $HO.C_{14}H_5O_3 + NH_2.C_4HO_2$ für die Hippursäure sehr wahrscheinlich werden. Sie wäre dann eine Verbindung von Benzoesäure und Fumaramid. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien würde das Fumaramid die Elemente von 2 At. Wasser aufnehmen und sich dadurch in Glycin verwandeln, eben so würde auch beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure dieses zweite Glied die Zersetzung erleiden. Nur das Verhalten der Hippursäure zu Bleisuperoxyd scheint weniger mit dieser Ansicht im Einklange zu stehen; hiernach scheint es vielmehr, als ob das Ammoniak nicht mit der Fumarsäure, sondern mit der Benzoesäure gepaart sey, und Fehling [2]), der die Bildung von

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXVIII. 54.
[2]) Annal. der Pharm. XXVIII. 48.

Benzamid bei dieser Zersetzung beobachtete, hält deshalb auch die Hippursäure für eine Verbindung von Benzamid mit Fumarsäure. *Str.*

Hippursaure Salze. Die Hippursäure bildet mit Basen krystallisirbare Salze, die sich fast alle in Wasser und Alkohol, einige auch in Aether lösen. Sie wurden vorzüglich von Schwarz [1]) untersucht. Sie können leicht daran erkannt werden, dass sie mit einem Ueberschuss von Kalk oder Kali geschmolzen Ammoniak entwickeln und ein öliges Destillat (Benzol) liefern; ebenfalls auch durch ihr Verhalten zu stärkeren Säuren, durch welche sie zersetzt werden, unter Abscheidung von Hippursäure.

Hippursaures Aethyloxyd, Hippursäureäther. Von Stenhouse [2]) entdeckt. Formel: $C_{22}H_{13}NO_6 = C_4H_5O . C_{18}H_8NO_5$.

Zusammensetzung:

			in 100 Th.
10 Aeq.	Kohlenstoff	1650,0	63,77
13 »	Wasserstoff	162,5	6,28
1 »	Stickstoff	175,0	6,76
6 »	Sauerstoff	600,0	23,19
1 Aeq.	Hippursäureäther =	2587,5	100,00.

Man erhält ihn, indem man in eine Auflösung von Hippursäure in Alkohol von 0,815 spec. Gew. bei Siedhitze einen Strom von Salzsäuregas leitet und den verdampften Alkohol einige Mal zurückgiefst. Nach einigen Stunden ist alle Säure in Aether verwandelt, der sich beim Vermischen des dickflüssigen Rückstandes mit Wasser als schwere ölartige, fast farblose Flüssigkeit abscheidet und beim Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt. Nach Liebig's Beobachtung entsteht er ebenfalls, wenn eine in der Wärme gesättigte alkoholische Lösung von Hippursäure Monate lang an einem warmen Orte stehen bleibt; der Aether scheidet sich dann allmälig in Krystallen ab.

Er bildet lange weifse, fettig anzufühlende Nadeln von seidenartigem Glanz, die sich sehr wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in heifsem und sehr leicht in Alkohol und Aether lösen. In sehr schönen, oft mehr als ½ Zoll langen Nadeln erhält man ihn beim langsamen Verdunsten einer Lösung in schwachem Weingeist. Er röthet nicht das Lackmuspapier, ist geruchlos und hat einen scharfen, dem Terpentinöl etwas ähnlichen Geruch. Spec. Gew. 1,043 bei 23° C. Er schmilzt bei 44° und erstarrt wieder bei 32°.

Bei der Destillation wird er gröfstentheils zersetzt unter Entwickelung eines dem Bittermandelöl ähnlichen Geruchs. An der Luft erhitzt entwickeln sich Dämpfe von Benzoesäure und bei stärkerer Hitze entzündet er sich und brennt mit leuchtender, röthlicher, stark rufsender Flamme.

Mit einer Auflösung von Kali oder Ammoniak erhitzt, zerfällt er in Hippursäure und Alkohol, durch trockenes Ammoniakgas wird er nicht verändert.

Stärkere Säuren zersetzen ihn in der Wärme unter Abscheidung von Hippursäure, durch Salpetersäure entwickelt sich zugleich Stick-

[1]) Ann. der Chem. und Pharm. LIV. 29.
[2]) Annal. der Pharm. XXXI. 148.

oxydgas, von concentrirter Schwefelsäure wird er geschwärzt und es scheidet sich Benzoesäure ab.

Durch Chlorgas wird der Hippursäureäther unter Entwickelung von Chlorwasserstoff zersetzt. Das chlorhaltige Product ist nach dem Waschen mit Wasser vollkommen weifs und hat einen, dem Chlorbenzoyl ähnlichen Geruch, verwandelt sich aber in Berührung mit Wasser selbst nach mehreren Tagen nicht in Benzoesäure. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in büschelförmigen Krystallen, die neutral reagiren und schwerer als Wasser sind. Mit einer Auflösung von Kali erhitzt zersetzt sich die chlorhaltige Verbindung unter Bildung von Chlorkalium, und aus der mit Salzsäure übersättigten Lösung scheiden sich Krystalle ab, die weder mit der Benzoesäure, noch mit der Hippursäure Aehnlichkeit haben.

Hippursaures Ammoniumoxyd. Das neutrale Salz krystallisirt sehr schwierig. Beim Verdampfen der Lösung entweicht die Hälfte des Ammoniaks und es schiefst ein saures Salz, $NH_4O . C_{18}H_8NO_5 + HO . C_{18}H_8NO_5 + 2$ aq., in kleinen vierseitigen quadratischen Prismen mit vierflächiger Zuspitzung an. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser, zwischen 180 — 200° entweicht viel Ammoniak und es bleibt eine schön rosenroth gefärbte Masse zurück, aus deren wässeriger Lösung sich die Hippursäure in eben so gefärbten Krystallen abscheidet.

Hippursaurer Baryt, $BaO . C_{18}H_8NO_5 +$ aq., entsteht durch Sättigen einer Auflösung von Hippursäure mit kohlensaurem Baryt oder durch Auflösen von Hippursäure in Barytwasser, Fällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Abdampfen der Lösung bis zur Bildung einer Salzhaut, worauf beim Erkalten die Verbindung in kleinen quadratischen Prismen, die sich zu einer Krystallkruste vereinigen, anschiefst. Verliert bei 100° sein Krystallwasser.

Hippursaures Bleioxyd scheidet sich beim Vermischen kalter Lösungen von hippursaurem Kali und neutralem essigsauren Bleioxyd als weifser käsiger Niederschlag ab, der sich in heifsem Wasser löst und beim Erkalten in sehr zarten, seideglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln oder in ziemlich breiten glänzenden Blättern anschiefst. Die bei 100° getrocknete Verbindung ist wasserfrei $= PbO . C_{18}H_8NO_5$. Das in Nadeln krystallisirte Salz enthält 2 Aeq., das in Blättern krystallisirte 3 Aeq. Wasser.

Hippursaures Eisenoxyd bildet einen voluminösen, hell isabellfarbenen Niederschlag, wenn neutrale Lösungen von Eisenchlorid und hippursaurem Kali vermischt werden. Es ist völlig unlöslich in Wasser, in heifsem Wasser klebt es zu einer braunen harzähnlichen Masse zusammen. Heifser Alkohol löst es in reichlicher Menge und beim langsamen Verdunsten der Lösung krystallisirt es in rothen, büschelförmig verwachsenen, rhombischen Prismen.

Hippursaures Kali. Das neutrale Salz, $KO . C_{18}H_8NO_5 + 2$ aq., wird erhalten durch genaues Sättigen einer Lösung von kohlensaurem Kali mit Hippursäure, Verdampfen zur Trockne und Umkrystallisiren aus Alkohol. Es bildet sehr kleine, schiefe, rhombische Prismen, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. Wird die Kalilösung mit Hippursäure übersättigt, so schiefst schon bei geringer Concentration der Lösung ein saures Salz, $KO . C_{18}H_8NO_5 + HO . C_{18}H_8NO_5 + 2$ aq., in breiten atlasglänzenden Blättern an, die unter dem Mikroskop als qua-

dratische Prismen mit gerader Endfläche und Abstumpfung der Endkanten erkannt werden. Wird ebenfalls bei 100° getrocknet wasserfrei.

Hippursaurer Kalk, $CaO . C_{18} H_8 NO_5 + 3 aq.$, wird wie das Barytsalz erhalten. Krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

Hippursaures Kobaltoxyd, $CoO . C_{18} H_8 NO_5 + 5 aq.$, krystallisirt in rosenrothen Nadeln oder Warzen, wenn kohlensaures Kobaltoxyd in Hippursäure gelöst und die Lösung in gelinder Wärme verdunstet wird. Wird bei 100° getrocknet wasserfrei.

Hippursaures Kupferoxyd, $CuO . C_{18} H_8 NO_5 + 3 aq.$, wird am besten erhalten durch Vermischen einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit hippursaurem Kali und Concentriren der Lösung. Das ausgeschiedene Salz wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen von himmelblauer Farbe, die, im Wasserbade getrocknet, unter Verlust ihres Krystallwassers grün werden.

Hippursaure Magnesia, $MgO . C_{18} H_8 NO_5 + 5 aq.$, durch Auflösen von kohlensaurer Talkerde in Hippursäure erhalten, krystallisirt aus concentrirten Lösungen in warzig zusammengruppirten Krystallen, die bei 100° getrocknet 1 At. Wasser zurückhalten.

Hippursaures Natron, $2 (NaO . C_{18} H_8 NO_5) + aq.$, wird wie das neutrale Kalisalz erhalten und bildet eine krystallinische Salzmasse, die, über Schwefelsäure getrocknet, selbst bei 100° nichts am Gewicht verliert. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und siedendem Weingeist, fast unlöslich in kaltem absoluten Alkohol und Aether.

Hippursaures Nickeloxyd, $NiO . C_{18} H_8 NO_5 + 5 aq.$, wird wie das Kobaltsalz dargestellt und verliert wie dieses bei 100° sein Krystallwasser. Es bildet apfelgrüne, sehr undeutlich krystallinische Rinden, die sich wenig in kaltem Wasser, leichter in siedendem und in heifsem Weingeist, nicht in Aether lösen.

Hippursaures Silberoxyd, $AgO . C_{18} H_8 NO_5 + aq.$, scheidet sich beim Vermischen einer Lösung von hippursaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd als weifser käsiger Niederschlag ab, der sich in siedendem Wasser löst und beim Erkalten in seideglänzenden Nadeln anschiefst. Verliert bei 100° sein Krystallwasser.

Hippursaurer Strontian, $SrO . C_{18} H_8 NO_5 + 5 aq.$, wird wie das Barytsalz erhalten und krystallisirt in büschelförmig vereinigten breiten Blättern, die unter dem Mikroskop als vierseitige Prismen mit gerader Endfläche erkannt werden. Wird bei 100° wasserfrei. Löst sich sehr leicht in heifsem Wasser und Alkohol, wenig in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. *Str.*

Hircin. Der eigenthümliche Geruch des Bocktalges rührt, nach Chevreul, von der Verbindung einer flüchtigen, Hircinsäure genannten Substanz mit Lipyloxyd her. Es ist nicht gelungen, dasselbe rein darzustellen. Beim Auspressen des Bocktalges folgt es dem abfliefsenden Olein, aus dem man es nicht unzersetzt abzuscheiden weifs. Nur aus Analogie hat man die Existenz der Verbindung geschlossen. *V.*

Hircinsäure. Von Chevreul entdeckt im Bocktalg. Die Zusammensetzung ist nicht genau gekannt. Es wäre möglich, dass sie bei genauer Untersuchung sich als unreine Baldriansäure erwiese. Man erhält

dieselbe durch Verseifung von 4 Th. Bocktalg mit 1 Th. Kalihydrat, was in 4 Thln. Wasser gelöst wurde, Zersetzung der erhaltenen Seife mit Weinsäure oder Phosphorsäure und Destillation der von den fetten Säuren getrennten wässerigen Flüssigkeit. Das Destillat wird mit Barythydrat gesättigt, filtrirt und zur Trockne verdampft, der Rückstand in eine Retorte gebracht, mit hinreichender Schwefelsäure, die mit gleichen Theilen Wasser verdünnt und wieder abgekühlt ist, übergossen und abermals destillirt. Mit dem Wasser geht die freie Hircinsäure als ölige, farblose, obenaufschwimmende Flüssigkeit über. Sie erstarrt bei 0° noch nicht; löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, röthet Lackmus, riecht nach Bocktalg. Das Kalisalz ist leicht löslich und zerfliefslich. Das Barythsalz löst sich ebenfalls leicht in Wasser, soll, nach Fuss, in pyramidalen Krystallen erhalten werden können, die an der Luft unveränderlich sind, bitter und alkalisch schmecken und geröthetes Lackmus bläuen. Nach Chevreul sind darin mit 55,5 Hircinsäure 45,5 Baryt verbunden. Das Ammoniaksalz riecht noch stärker und unangenehmer als die Säure selbst. *V.*

Hirn s. **Gehirn**. Seite 424.

Hirnfett s. **Cerebrin**, **Cerebrol**, **Cerebrot** und **Gehirn**.

Hirnwachs s. **Cerebrot** und **Cephalot**.

Hirschhorn. Das Geweih des Hirsches und der rehartigen Thiere besteht nicht wie die Hörner des Rindes aus einer eigenthümlichen Substanz, sondern hat eine den Knochen ähnliche Zusammensetzung. Der Knorpel desselben hat die Eigenthümlichkeit, dass er sich beim Kochen mit Wasser leichter, als der von gewöhnlichen Knochen auflöst; er bildet eine Gallerte, die mit verschiedenen Zusätzen, als Wein, ein stärkendes Nahrungsmittel für Genesende darbietet. Gewöhnlich wird das Hirschhorn in Form von Drehspänen vorräthig gehalten, die beim Drechseln desselben abfallen; nicht selten ist es mit andern Knochen gemengt. *Wp.*

Hirschhorn, weifsgebranntes. *Cornu cervi ustum album.* Die Knochen bestehen aus sogenannter Knochenerde, d. h. aus phosphorsaurem Kalk und kohlensaurem Kalk, mit etwas Fluorcalcium und phosphorsaurer Talkerde, und aus einer organischen Substanz, dem Knorpel. Das sogenannte weifsgebrannte Hirschhorn entsteht, wenn Hirschhorn oder, was gewöhnlicher ist, Knochen bei Zutritt der Luft bis zur Zerstörung des Knorpels geglüht werden. Der Rückstand hat noch die Form der Knochen, enthält aber Substanzen, die vorher als solche nicht darin waren oder nicht zur Knochenerde gehörten, nämlich schwefelsaures Natron, entstanden durch den Schwefelgehalt des Knorpels und kohlensaures Alkali, ebenfalls aus dem Knorpel herrührend. Aufserdem ist der gröfste Theil des kohlensauren Kalks in der Hitze ätzend geworden.

Das weifsgebrannte Hirschhorn dient zur Bereitung der Phosphorsäure und des phosphorsauren Natrons. Im fein präparirten Zustande wird es als Putzpulver für Metallgegenstände gebraucht. *Wp.*

Hirschhorngeist, Hirschhornspiritus, *Liquor ammonii carbonici pyroleosi,* ist eine mehr oder weniger brenzliches Oel enthaltende Auflösung von kohlensaurem Ammoniak in Wasser, gewöhnlich mit

kleinen Mengen von essigsaurem Ammoniak, von Cyanammonium und Schwefelammonium, auch wohl buttersaurem Ammoniak, welche bei der trockenen Destillation von thierischen Substanzen, Hörnern, Hufen, Klauen, Knochen mit übergeht. (Siehe den Artikel Hirschhornsalz). Zum medicinischen Gebrauche wird das rohe, meist dunkelbraune, übelriechende Product, zuvor von beigemengtem Oel durch Filtriren möglichst befreit, einer Rectification unterworfen, bei welcher eine weingelbe Flüssigkeit übergeht. Diese enthält nun aufser kohlensaurem Ammoniak und aufgelöstem ätherisch-thierischem Oele keines der obengenannten Salze mehr. Sie färbt sich an der Luft allmälig wieder dunkler und wird trübe. Da das rohe Destillat keine constante Zusammensetzung hat, so muss auch das rectificirte verschieden ausfallen. Deshalb schreiben einige Pharmakopoeen vor, den *Liquor ammonii carbon. pyroleosi* durch Auflösen von Hirschhornsalz in einer bestimmten Menge Wasser darzustellen. *Wp.*

Hirschhornöl. *Oleum cornu cervi, Ol. animale foetidum*, ist wie der Hirschhorngeist ein Product der trockenen Destillation thierischer Stoffe. Es ist mehr oder weniger dickflüssig, schwarzbraun und von einem höchst unangenehmen Geruche, wodurch es zur Vertreibung von Ungeziefer in Feldern und Wiesen Anwendung findet. Seine chemische Natur ist noch nicht gehörig ermittelt. Man erhält daraus durch Destillation ein ätherisches Oel, das sogenannte Dippel'sche Thieröl. S. d. Art. *Wp.*

Hirschhornsalz. *Sal cornu cervi, Ammonium carbonicum pyroleosum.* Wenn thierische Substanzen, als Haare, Horn, Hufen, Knochen in irdenen oder eisernen Retorten einer allmälig steigenden Hitze ausgesetzt werden, so setzen sich im Halse derselben gleich anfangs weifse, später immer gelber werdende Krystalle an, während eine wässerige, ammoniakalisch brenzliche Flüssigkeit, der sogenannte Hirschhorngeist und endlich das dunkle, fast schwarze Hirschhornöl übergeht. Zugleich entwickeln sich brennbare, mit Brenzöl beladene Gase, welche, wenn sie durch Wasser geleitet werden, dasselbe ammoniakalisch machen und ihm den Geruch der Brenzöle ertheilen. Jene Krystalle sind das Hirschhornsalz, deshalb so genannt, weil man ehemals zu dieser Operation nur Hirschhorn anwendete, welches kein Markfett enthält und daher auch nicht die verunreinigenden Producte der trockenen Destillation von Fett giebt. Um das Hirschhornsalz von anhaftenden öligen Beimengungen zu befreien, wird es über Thierkohle oder Bolus sublimirt. Dadurch erhält man es weifs, doch färbt es sich an der Luft leicht gelblich.

Einige betrachten das Hirschhornsalz als kohlensaures Ammoniak, dem blofs ein brenzliches, thierisches Oel anhängt, Andere aber halten es für eine Verbindung von kohlensaurem Ammoniak mit dem kohlensauren Salze einer oder mehrerer der flüchtigen Basen, die sich nach Unverdorben aus dem ätherischen, Dippel'schen Thieröle (S. d. Art.) darstellen lassen. Wahrscheinlich bedingen diese letztern Verbindungen die medicinische Wirksamkeit des Hirschhornsalzes mit, und letzteres kann daher nicht ohne Weiteres durch kohlensaures Ammoniak substituirt werden. Uebrigens mag das Verhältniss seiner Bestandtheile wohl nicht immer gleich seyn, man hat deshalb, um ein gleichförmiges Product zu erhalten, vorgeschrieben, dasselbe durch Sublimation von kohlen-

saurem Ammoniak mit einer gewissen Menge Dippel'schen Oeles darzustellen.

Das Hirschhornsalz wird an sich zu Salben und Pflastern äufserlich angewendet und giebt mit Bernsteinsäure neutralisirt den *Liquor cornu cervi succinatus, Liquor ammonii succinici* der Apotheken. *Wp.*

Hirschhornspiritus s. Hirschhorngeist.

Hirschtalg s. Fette. S. 110.

Hisingerit. Ein nach dem Schwedischen Mineralogen Hisinger benanntes und von demselben untersuchtes Mineral, welches zu Riddarhyttan in Südermanland vorkommt. Mineralien von ganz ähnlicher Beschaffenheit sind ferner zu Bodenmais in Baiern (der sogenannte Thraulit) und in der Gillinge-Grube, Svärta-Kirchspiel in Schweden (der Gillingit) gefunden worden. Sie bestehen sämmtlich aus Kieselerde, Eisenoxyd, Eisenoxydul und Wasser, jedoch in so abweichenden Verhältnissen, dass sich keine allgemeine Formel für dieselben entwerfen lässt. Der eigentliche Hisingerit (von Riddarhyttan) besteht, nach Hisinger, aus 36,30 Kieselerde, 44,39 Eisenoxydoxydul und 20,70 Wasser (Summa 101,39), welche Zusammensetzung, unter der Annahme, dass Fe_2O_3 und FeO in dem Verhältniss von 1 At. zu 1 At. vorhanden sind, sehr nahe der Formel $FeO.SiO_3 + Fe_2O_3.SiO_3 + 6\,HO$ entspricht. Der Thraulit besteht, nach Hisinger's und v. Kobell's Analysen, aus 31,775 — 31,28 Kieselerde, 49,869 — 49,12 Eisenoxydoxydul und 20,0 — 19,12 Wasser; der Gillingit, nach Berzelius, aus 27,50 Kieselerde, 51,50 Eisenoxyd, 11,75 Wasser, 0,77 Manganoxyd und 5,50 Thonerde. Da alle diese Mineralien nicht krystallisirt, undurchsichtig und von dunkelschwarzer (pechschwarzer) Farbe sind, so lässt sich eine mechanische Verunreinigung derselben schwer entdecken. Auch kann es leicht der Fall seyn, dass von dem ursprünglich im Minerale vorhandenen Eisenoxydul ein Theil durch spätere Oxydation in Oxyd umgewandelt worden ist. Beide Ursachen können zur geringen Uebereinstimmung der angeführten Analysen mitgewirkt haben. — Der Hisingerit ist fettglänzend, von unvollkommen muschligem Bruch, besitzt etwa die Härte des Kalkspathes und ein specif. Gew. von 3,0. — Säuren zersetzen ihn leicht und scheiden Kieselerde im schleimigen Zustande ab. *Th. S.*

Höllenstein s. salpetersaures Silberoxyd.

Hoffmann's Tropfen, *Liquor anodynus mineralis Hoffmanni*, Hoffmann's schmerzstillende mineralische Flüssigkeit, der jetzige *Spiritus sulphurico-aethereus* oder Schwefelätherweingeist der Officinen, wurde ursprünglich von Hoffmann durch Destillation eines Gemisches von Alkohol und Schwefelsäure bereitet. In diesem Falle muss das Destillat zur Abscheidung von etwa vorhandener schwefliger Säure mit etwas Braunstein geschüttelt und alsdann in gelinder Wärme rectificirt werden. Jetzt schreiben die Pharmakopöen vor, 1 Th. Aether mit 3 Th. farblosem Spirit oder höchst rectificirtem Alkohol zu mischen. Das Gemisch wird entweder gleich so, wie es ist, verwendet oder zuvor in sehr gelinder Wärme rectificirt, indem man auf 16 Unzen der Mischung eine Unze zurücklässt. Durch die Rectification bekommt das Product einen feinern

Geruch, indem die gewöhnliche Verunreinigung des Schwefeläthers, das sogenannte schwere Weinöl dabei zurückbleibt.

Der Schwefelätherweingeist riecht stark nach Aether. Das specif. Gew. des blofs gemischten ist 0,885 — 0,895. Der durch Destillation von Schwefelsäure und Alkohol dargestellte und rectificirte enthält leicht mehr Aether und hat deshalb ein geringeres specif. Gew. = 0,820 — 0,825. Ein zu grofses Verhältniss von Alkohol wird theils an dem höhern specif. Gew. erkannt, theils dadurch, dass man den Liquor mit gleichen Theilen einer Auflösung von essigsaurem Kali (1 Th. essigs. Kali und 1 Th. Wasser) in einer graduirten Glasröhre schüttelt. Es muss sich der vierte Theil an Aether abscheiden. Eine Mischung von 1 Th. Essigäther und 3 Th. Alkohol hat im Gegensatz zu der obigen den jetzt freilich auch nicht eben mehr gebräuchlichen Namen *Liquor anodynus vegetabilis*.
Wp.

Hohlspath s. Chiastolith.

Hohofen s. Schachtofen.

Holländische Flüssigkeit, Holländisches Oel hat man das Oel des ölbildenden Gases (s. Kohlenwasserstoffe) benannt, weil es zuerst von vier holländischen Chemikern entdeckt wurde.

Hollunderblüthöl, Fliederblüthenöl. *Ol. Sambuci.* Wenn man frisch getrocknete Blüthen von *Sambucus officinalis* mit Wasser übergiefst und in der Destillirblase zum Sieden erhitzt, so geht, ehe das Wasser überdestillirt, eine geringe Menge des in den Blumen enthaltenen Oeles als Dampf über, der stark wie diese riecht und beim Einathmen betäubend wirkt. Das übergehende Wasser ist stark gelb gefärbt, und scheidet gelbe Flocken ab, noch mehr, wenn man es mit Kochsalz sättigt; diese sind das flüchtige Stearopten, dem die Blüthen ihren Geruch verdanken. Schüttelt man das Wasser mit Aether, so entzieht dieser ihm das Oel und entfärbt dadurch das Wasser. Die ätherische Lösung hinterlässt beim freiwilligen Verdampfen gelbe Krystallblättchen; auch in Alkohol sind sie löslich und daraus krystallisirt zu erhalten. Von kohlensaurem Kali werden sie ebenfalls mit gelber Farbe gelöst, durch Essigsäure daraus gefällt. Blumen, die schon ½ Jahr und darüber aufbewahrt sind, geben das gelbe Stearopten nicht mehr. *V.*

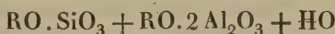
Holmit, Holmesit (von Thomson nach Dr. Holmes in Montreal benannt), Clintonit, rhomboedischer Perlglimmer, Chrysophan. Alle diese Namen trägt ein im körnigen Kalke bei Warwick in Orange County, New-York, vorkommendes glimmerartiges Mineral von gelblich- bis dunkel- und röthlichbrauner Farbe. Es ist etwas härter als Flussspath, besitzt ein specif. Gew. von 3,07 — 3,09, Glasglanz auf den Bruchflächen und Perlmutterglanz auf den Spaltungsflächen. Krystallisirt in hexagonalen Prismen mit vollkommener basischer Spaltbarkeit. In dünnen Blättchen biegsam und durchsichtig, sonst schwach durchscheinend. Der Holmit ist von Richardson[1]) und neuerlich von Plattner[2]) analysirt worden.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. XIV, 38.
[2]) Breithaupt's Mineralogie, Bd. II, S. 385.

	Richardson	Plattner
Kieselerde	19,35	21,4
Thonerde	44,75	46,7
Eisenoxyd	4,80	4,3
Talkerde	9,05	9,8
Kalkerde	11,45	12,5
Manganoxydul	1,35	—
Wasser	4,55	3,5
Zirkonerde	2,05	—
Flusssäure	0,90	—
	98,25	98,2

Der von Richardson gefundene Zirkonerdegehalt dürfte wohl auf einem Irrthume beruhen. Hiervon abgesehen, stehen beide Analysen in ziemlich naher Uebereinstimmung. Das nach der Plattner'schen Analyse sich ergebende Sauerstoffverhältniss ist $SiO_3 : R_2O_3 : RO : HO = 11{,}11 : 23{,}28 : 7{,}45 : 3{,}11$, welches annähernd gleich ist $3:6:2:1$ und durch die Formel



$$RO . SiO_3 + RO . 2\,Al_2O_3 + HO$$

ausgedrückt werden kann. Setzt man $3HO = 1RO$ und $3R_2O_3 = 2SiO_3$ (s. Isormorphie, polymere), so erhält man die Sauerstoff-Proportion $[SiO_3] : (RO) = 26{,}63 : 8{,}49$ oder (wenn jenes approximative Verhältniss $3:6:2:1$ zu Grunde gelegt wird) $= 7 : 2^1/_3 = 3 : 1$. Die Zusammensetzung des Holmit kann folglich auch ganz einfach durch die Formel



$$(RO) . [SiO_3]$$

dargestellt werden.

Einige Mineralogen sind der Meinung, dass der Seybertit und wahrscheinlich auch der Xanthophyllit mit dem Holmit zu einer Species zu vereinigen seyen. Das erstgenannte dieser Mineralien wurde von Clemson[1]), das andere von Meitzendorf[2]) analysirt. Die Resultate dieser Analysen sind folgende:

	Seybertit.	Xanthophyllit.
Kieselerde	17,0	16,30
Thonerde	37,5	43,95
Eisenoxyd	5,56	—
Talkerde	24,3	19,31
Kalkerde	10,7	13,26
Eisenoxydul	—	2,53
Natron	—	0,61
Wasser	3,6	4,33
	98,76	100,29

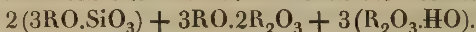
Das Eisen im Seybertit ist hierbei als Eisenoxyd in Rechnung gebracht, obgleich es Clemson als Oxydul angiebt. Der Seybertit besitzt eine bräunlich rothe Farbe und ist in dünnen Blättchen roth durchscheinend, wodurch die erste Annahme hinreichend unterstützt wird. Die angeführte Zusammensetzung des Xanthophyllit ist das Durchschnitts-Resultat von vier nahe mit einander übereinstimmenden Analysen. Als Sauerstoffverhältnisse für diese Mineralien ergeben sich:

---

1) Sillim. Journ. XXIV, 171.
2) Pogg. Ann. LVIII, 165.

	SiO_3		R_2O_3		RO		HO
Seybertit	8,82	:	19,25	:	12,38	:	3,19
Xanthophyllit	8,47	:	20,53	:	12,38	:	3,85.

Beide einander sehr ähnliche Sauerstoffverhältnisse sind annähernd = 2:5:3:1, und lassen sich ausdrücken durch die Formel:

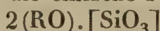


$$2(3RO.SiO_3) + 3RO.2R_2O_3 + 3(R_2O_3.HO).$$

Setzen wir dagegen auch hier, wie beim Holmit, $3HO = RO$ und $3R_2O_3 = 2SiO_3$, so erhalten wir die Sauerstoff-Proportionen:

	$[SiO_3]$		(RO)
Seybertit	21,65	:	13,72
Xanthophyllit	22,15	:	13,66,

also annähernd 3:2, woraus die einfache Formel



$$2(RO).[SiO_3]$$

resultirt. Seybertit und Xanthophyllit, deren Identität in chemischer Beziehung wohl nicht zweifelhaft ist, dürften daher dem Holmit an die Seite zu stellen, doch gewiss nicht mit ihm zu einer Species zu vereinigen seyn. Auch von krystallographischer Seite erscheint diese Ansicht gerechtfertigt; denn der Holmit besitzt eine hexagonale Krystallengestalt, während Seybertit und Xanthophyllit, so weit die bisherigen Beobachtungen reichen, klinorhombisch krystallisiren. — Der Seybertit findet sich zu Amity in Orange County, New-York, in einem mit Serpentingebilden verbundenem Kalksteine, begleitet von Hornblende, Spinell, Augit und Graphit. Der Xanthophyllit kommt in der Gegend von Slatoust (Ural) in Talkschiefer eingewachsen vor. *Th. S.*

Holz. Das feste Gerüste oder das Skelett der Pflanze besteht, wie in dem Art. Pflanzenzellenstoff näher angeführt wird, bei allen Pflanzen gänzlich aus zwei Hauptarten elementarer Organe, den Zellen und den Gefäfsen. Beide sind ursprünglich gebildet aus einer durchsichtigen, äufserst dünnen und zarten Membran, welche sowohl dem Volum wie dem Gewicht nach nur einen verhältnissmäfsig geringen Theil des Pflanzenkörpers ausmacht, während der gröfsere Theil der Masse desselben vom Saft gebildet wird. So lange dieses der Fall ist, ist der betreffende Pflanzentheil saftig oder krautartig, d. h. er lässt sich leicht zerdrücken und zertheilen, und dabei eine grofse Menge Saft ausfliefsen. Bei zunehmendem Alter nehmen indess viele Pflanzentheile eine andere Beschaffenheit an; ihr Gehalt an fester Masse vermehrt sich, während die Saftmenge immer geringer wird; zugleich werden sie mehr oder weniger fest, hart und schwieriger zertheilbar, kurz das, was man holzig nennt. Der Vorgang bei dieser Veränderung, der Verholzung, besteht wesentlich darin, dass gewisse in dem Saft aufgelöste Stoffe sich in den Zellen und Gefäfsen im festen Zustande ausscheiden, sich innen an die Wand derselben ablagern und dieselben incrustiren, zum Theil wohl auch, insofern die Zellen- oder Gefäfs-Membran selbst mit Saft getränkt ist, sich in derselben absetzen, und so, gewissermafsen in molecularer Vereinigung mit der Materie, woraus diese Membran ursprünglich besteht, einen innigen Zusammenhang derselben mit der aufgelagerten Schicht vermitteln. Indem in dieser Art fortwährend neuer fester Stoff sich auf die Membran absetzt, wird die Flüssigkeit aus den Zellen mehr und mehr verdrängt, und diese können sich zuletzt fast ganz mit fester Masse ausfüllen und stellen so den Zustand vollendeter Verholzung dar. Ein

solcher Zustand, in qualitativ und quantitativ verschiedenem Maaſse ausgebildet, tritt bei den verschiedensten Pflanzentheilen ein, z. B. bei dem Stengel und der Wurzel, bei vielen Fruchtschaalen, die zum Theil sehr fest und fast steinartig werden, unter gewissen Umständen bei manchen Früchten etc. Am meisten ausgeprägt zeigt er sich jedoch in dem Stamme der mehrjährigen baum- und strauchartigen Gewächse, und bildet hier das, was man im engeren Sinn Holz nennt, und den Gegenstand dieses Artikels ausmacht.

Eine später holzartig werdende Pflanze besteht in ihrer ersten Jugend ganz und gar aus Zellen. Schon in der frühesten Entwickelungs-Periode verwandeln sich indess gewisse Zellen, indem die sie trennenden Wände aufgelöst oder resorbirt werden, und dadurch viele in einer Reihe liegende Zellen zu einer Röhre verwachsen, in Gefäſse. Zugleich bilden sich sogenannte Faserzellen, d. h. Zellen, die in der Richtung des Stengels verhältnissmäſsig sehr lang sind; diese verlaufen parallel mit den Gefäſsen, unmittelbar neben und zwischen denselben, und bilden im Verein mit ihnen das, was man Gefäſsbündel nennt, und was dem Stengel seine faserige Beschaffenheit ertheilt. Ein System solcher Gefäſsbündel steigt von der Spitze der Wurzel aus durch den Stengel aufwärts, und vertheilt sich von da seitwärts in die Zweige und Blätter, auf deren Fläche es sich als Adern und Nerven ausbreitet. In der Wurzel bildet es den centralen Theil oder die Achse und ist hier vom Zellgewebe umgeben; beim Eintritt in den Stengel zertheilt es sich, wenigstens bei den dicotyledonischen Pflanzen, zu denen alle einheimischen Bäume gehören, in eine gewisse Anzahl getrennter Bündel, und diese ordnen sich im Stengel zu einem Cylinder, welcher ein ganz aus Zellen bestehendes Gebilde, das Mark, umschlieſst und von Zellgeweben umgeben ist. Im Anfange sind die diesen Cylinder bildenden Gefäſsbündel weit von einander entfernt, und lassen Streifen von Zellgewebe, die sogenannten Markstrahlen, zwischen sich, durch welche das Mark mit dem äuſseren oder Rinden-Zellgewebe in Verbindung steht. Bei fortschreitender Entwickelung der Pflanze rücken sie, indem aus den Zellen der Markstrahlenschicht immer neue Gefäſsbündel entstehen, immer dichter zusammen, und die Markstrahlen werden in demselben Maaſse schmäler, jedoch nie ganz verdrängt. Der so gebildete Gefäſsbündelkreis theilt sich schon im ersten Jahre in zwei in ihrer elementaren Anordnung, wie in ihren Functionen, bestimmt verschiedene Systeme. Der innere und verhältnissmäſsig gröſsere Theil besteht nämlich aus Faserzellen mit dazwischen liegenden sich nicht verzweigenden Gefäſsen; er ist zur Bildung des Holzkörpers bestimmt. Der äuſsere verhältnissmäſsig dünne, mit jenem concentrische Theil dagegen bildet den Bast; er besteht ebenfalls aus, meist längeren und zäheren Faserzellen und aus Gefäſsen, letztere sind aber von den Gefäſsen des Holzkörpers dadurch verschieden, dass sie sich netzartig verzweigen und in ihnen eine nach abwärts gerichtete Bewegung des Saftes wahrnehmbar ist. Letzterer ist bei ihnen oft trübe und bildet einen sogenannten Milchsaft, weshalb man sie mit dem allgemeinen Namen Milchsaftgefäſse bezeichnet. Beide Systeme sind von einander getrennt durch eine dünne, meist grünlich gefärbte Zellenschicht, welche den Namen Cambium führt, und bei der Holzbildung eine wichtige Rolle spielt. Wiewohl der Vorgang dabei keineswegs im Einzelnen vollständig bekannt ist, so lässt sich doch soviel mit ziemlicher Sicherheit annehmen,

dass die Gefäfse und Faserzellen des Holzkörpers hauptsächlich den rohen zur Verwendung in der Pflanze noch nicht geeigneten Nahrungssaft in die Blätter führen, dass derselbe sich in dem Zellgewebe derselben vertheilt und ausbreitet, hier durch die dünne Zellenmembran hindurch mit den Bestandtheilen der Luft, welche durch die Spaltöffnungen der Blätter in die Intercellularräume tritt, sich in chemische Wechselwirkung setzt, und, dadurch zur Verwendung in der Pflanze geschickt gemacht, durch den Bast und namentlich durch die Milchsaftgefäfse wieder hinabsteigt, um sich von da aus in das Cambium zu ergiefsen. Dieses bildet nun den Ort, wo der während einer Vegetationsperiode von der Pflanze zubereitete Saft während des darauf folgenden Winters aufbewahrt und wahrscheinlich noch weiter zubereitet wird; es ist die Schicht, aus welcher im Frühjahr bei manchen Bäumen, z. B. den Birken, eine so grofse Menge zuckerhaltigen Saftes erhalten werden kann. Es ist ferner der Ort, von wo die Bildung neuer fester Masse, das Wachsthum des Stengels in die Dicke, ausgeht. Der während des ersten Winters in ihm abgelagerte und zubereitete Saft organisirt sich in ihm in der zweiten Vegetationsperiode zu Faserzellen und Gefäfsen; ein Theil derselben, in seiner elementaren Anordnung dem Gefäfsbündelsystem des ersten Jahres ähnlich, legt sich als concentrischer Cylinder um diesen herum und bildet eine zweite Holzschicht; ein anderer Theil, aus Faserzellen und Milchsaftgefäfsen bestehend, legt sich innen an den schon vorhandenen Bast und bildet eine neue Bastschicht. Zwischen beiden bleibt eine Schicht von Cambium übrig und diese spielt in der dritten und in jeder folgenden Periode wieder dieselbe Rolle. Sie nimmt den in jeder Periode gebildeten Saft während des Winters in sich auf, verarbeitet ihn weiter, und giebt in der nächst folgenden Periode zur Bildung einer neuen äufseren Holz- und einer neuen inneren Bastschicht Veranlassung, so dass demnach die Anzahl der nach einander abgesetzten Holz- und Bastschichten der Anzahl der Jahre, die der Baum alt ist, gleich sein wird. Die Markstrahlen werden dabei zunehmend schmäler und reduciren sich endlich auf dünne Platten oder Lamellen, welche in radialer Richtung die Holz- und Bastschichten durchsetzen, und so einerseits das Mark, andererseits das den Bast umgebende und durch das Wachsen des Stammes häufig rissig werdende Rindenzellgewebe mit dem Cambium in Verbindung halten. Die nach einander abgesetzten Bastschichten sind in der Regel sehr dünn, innig mit einander verwachsen, und von gleichmäfsiger Textur und Farbe, daher auf dem Querschnitt des Stammes nur undeutlich oder gar nicht von einander zu unterscheiden. Die einzelnen Holzschichten dagegen sind nicht nur meist dicker, sondern die Theile, aus denen sie bestehen, sind in ihnen auch meist ungleichmäfsig vertheilt; die Gefäfse liegen nämlich in jeder Schicht im Allgemeinen hauptsächlich in der Nähe der inneren Seite, und ertheilen, indem sie einen gröfseren Durchmesser haben und ihre Wände meist heller gefärbt sind wie die der Faserzellen, diesen Theilen eine mehr poröse Beschaffenheit und hellere Farbe, während die äufsere Partie jeder Schicht vorzugsweise aus den engeren, dicht zusammen liegenden, sich stark incrustirenden, und dadurch dunkel gefärbten Faserzellen besteht, und deshalb eine dichtere Beschaffenheit und dunklere Farbe besitzt. Dadurch wird es möglich, auf dem Querschnitt des Stammes die Holzschichten der einzelnen Jahre von einander zu unterscheiden; sie zeigen sich hier als unregelmäfsige,

durch locale Einflüsse an verschiedenen Stellen oft ungleich entwickelte und daher ungleich breite Ringe, sogenannte Jahresringe, deren Anzahl mit dem Jahresalter des betreffenden Stammes oder Astes übereinstimmt. Die Holzschichten sind übrigens, so wie sie sich aus dem Cambium bilden, noch nicht fertiges Holz; jede Schicht besteht vielmehr im Anfange aus nicht incrustirten, mit Saft gefüllten Faserzellen und Gefäfsen und geht erst allmälig in den Zustand des vollkommenen Holzes über, dadurch, dass ihre Theile, und namentlich die Faserzellen, welche die gröfsere Masse des Holzes ausmachen, sich auf angegebene Art incrustiren und mehr oder weniger mit fester Materie ausfüllen. Diese Incrustation oder eigentliche Holzbildung erfordert zu ihrer möglichst vollständigen Ausbildung bei manchen Bäumen eine lange Zeit, woher es kommt, dass das Holz solcher Bäume nur bei verhältnissmäfsig grofsem Alter die Dichte und Festigkeit annimmt, deren es fähig ist, während bei anderen Bäumen schon in weit kürzerer Zeit das Maximum der Verholzung eintritt. Allgemein ist in jedem Baum die Verholzung in den innersten Schichten am meisten, in den äufseren und namentlich den dem Cambium zunächst liegenden Schichten am wenigsten vorgeschritten; jene bilden das eigentliche Holz, das Kernholz, diese das noch unvollkommen holzige, erst später ganz zu Holz werdende Gewebe, den Splint. Es ist übrigens bis jetzt nicht bekannt, welche in dem Saft aufgelöste Substanz die Incrustation und dadurch die Holzbildung bewirkt, und eben so wenig, aus welcher Materie die Zellen- und Gefäfswand ursprünglich entsteht, obgleich man geneigt ist, als letztere Dextrin oder Gummi (und Zucker) anzunehmen; man kann indess wohl mit Bestimmtheit annehmen, dass erstere sowohl wie letztere aus dem im Cambium angehäuften Saft herstammt, welcher sich von diesem aus, vielleicht hauptsächlich durch Vermittelung der Markstrahlen, in die Holzschichten verbreitet.

In ihrem Aeufseren oder ihren physikalischen Eigenschaften sind nicht nur die verschiedenen Hölzer sehr verschieden, sondern es kann auch eine und dieselbe Holzart je nach ihrem Alter, dem Klima und Standort, welchem sie entnommen wurde, darin beträchtliche Abweichungen zeigen, so jedoch, dass man an der Gesammtheit der Eigenschaften bei gehöriger Uebung die hauptsächlichsten Holzarten meist mit Sicherheit erkennen und unterscheiden kann. — Die Farbe der Hölzer, von meist nicht genau bekannten organischen Materien herrührend, ist bekanntlich sehr verschieden, und je nach der Vertheilung dieser Materien in den verschiedenen Partien der Holzmasse, meist ungleich, in Streifen, Flecken, Wolken etc. vertheilt. Die einheimischen Holzarten haben meist eine helle, weifse, gelbliche oder bräunliche Farbe von nicht sehr ausgezeichnetem Ansehen; die aufsereuropäischen Hölzer haben dagegen zum Theil eine dunkle und schöne Färbung, und einzelne, wie das Ebenholz, sind ihrer ganzen Masse nach schwarz. Im Allgemeinen wird die Farbe bei einer Holzart um so dunkler, je älter sie wird, und die meisten Hölzer haben aufserdem die Eigenschaft, nach ihrer Fällung mehr oder weniger ihre Farbe zu ändern oder nachzudunkeln, was gewöhnlich in einer chemischen Veränderung der färbenden Materie durch den Sauerstoff der Luft seinen Grund zu haben scheint. — Hinsichtlich ihrer Härte werden die Holzarten gewöhnlich in harte, halbharte und weiche eingetheilt. Zu den ersteren gehört das Holz der Eiche, Ulme, Roth- und Weifsbuche, des Buchsbaums, das

Birn-, Pflaumen- und Kastanienbaumholz u. a.; zu den halbharten zählt man das Eschen-, Ahorn-, Akazien-, Birken-, Erlen-, Lärchen- und Kieferholz; weiche Hölzer liefern die Fichte, Tanne, Linde, Pappel, Weide etc. Diese Eintheilung ist jedoch insofern unbestimmt und willkürlich, als zwischen diesen drei Classen keine scharfen Gränzlinien vorhanden sind, sondern die Holzarten in Wirklichkeit unzählige Abstufungen der Härte darbieten. — Das specif. Gewicht des Holzes kann in zweifachem Sinn genommen werden, je nachdem man nämlich die eigentliche von eingeschlossener Luft gänzlich befreite feste Holzmasse, wie sie durch Zertheilung des Holzes und Verdrängung der adhärirenden Luft durch eine Flüssigkeit erhalten wird, oder das Holz, wie es sich direct darstellt, d. h. mit Einschluss seiner zum Theil mit Luft gefüllten Poren (Zellen- u. Gefäſsräume), in Betracht zieht. Im ersteren Sinn genommen, ist alles Holz specifisch schwerer wie Wasser, und zeigt bei verschiedenen Hölzern im specif. Gewicht nur geringe Abweichungen; die Holzfaser von Tannen- und Ahornholz hat z. B. 1,46, die von Eichen- und Buchenholz 1,53, von Birken- und Pappelholz 1,48, von Mahagoniholz 1,68 specif. Gewicht. Betrachtet man dagegen, wie es gewöhnlich geschieht und für die Praxis allein von Interesse ist, das Holz mit Einschluss seiner Poren, so fällt das specif. Gewicht viel geringer und verschieden aus, je nachdem die Hölzer mehr oder weniger porös, und mehr oder weniger trocken, d. h. die Poren mehr oder weniger mit Luft oder mit Wasser ausgefüllt sind. Nur bei den dichtesten ist dasselbe so groſs, dass sie in Wasser zu Boden sinken, was jedoch bei allen erfolgt, wenn das Wasser sie vollständig durchdringt und alle Luft aus ihnen verdrängt. Es ist übrigens nicht bloſs bei verschiedenen Hölzern sehr ungleich, sondern auch bei einer und derselben Holzart zeigen sich darin beträchtliche Abweichungen, indem das Klima und der Standort der Bäume auf die Dichtigkeit des Holzes Einfluss haben, und auch mit dem Alter des Baumes die Dichtigkeit zunimmt (weshalb z. B. das Kernholz specifisch schwerer ist wie der Splint von demselben Baum). Daher lässt sich für das specifische Gewicht einer Holzart keine bestimmte Zahl angeben, sondern es lassen sich nur zwei Gränzwerthe aufstellen, zwischen denen das specif. Gewicht der betreffenden Holzart gewöhnlich liegt, und die zum Theil weiter auseinander liegen, wie die specif. Gewichte zweier verschiedenen Holzarten. Solche Gränzwerthe sind in der nachfolgenden, aus Karmarsch's Grundriss der mechanischen Technologie entlehnten Tabelle für die gebräuchlichsten Holzarten zusammengestellt:

Namen der Holzarten.	Specifisches Gewicht. Im frischen (grünen) Zustande		Im lufttrockenen Zustande		Gewicht von 1 Cub. Fufs, lufttrocken, nach der Mittelzahl.
	Gränzen	Mittelzahl	Gränzen	Mittelzahl	
Ahorn	0,843—0,944	0,893	0,645—0,750	0,697	37 Pfd.[1])
Apfelbaum	0,960—1,137	1,048	0,734—0,793	0,763	41 „
Birke	0,851—0,987	0,919	0,688—0,738	0,713	38 „
Birnbaum			0,646—0,732	0,689	37 „
Buche (Rothbuche) . .	0,852—1,109	0,980	0,690—0,852	0,771	41 „
Buchsbaum			0,912—1,031	0,971	52 „
Ceder			0,561—0,575	0,568	30 „
Ebenholz (schwarzes) .			1,187—1,331	1,259	67 „
Eiche	0,885—1,062	0,973	0,650—0,920	0,785	42 „
Erle	0,809—0,994	0,901	0,505—0,680	0,592	31 „
Esche	0,778—0,927	0,852	0,540—0,845	0,692	37 „
Fichte (Rothtanne) . .	0,848—0,993	0,920	0,454—0,481	0,467	25 „
Föhre	0,811—1,005	0,908	0,763	0,763	41 „
Grenadillholz (braunes) .			0,973	0,973	52 „
„ (braun Eisengrenadill)			1,185	1,185	63 „
„ (schwarz Eisengrenadill)			1,283	1,283	68 „
Lärche	0,694—0,924	0,809	0,565	0,565	30 „
Linde	0,710 - 0,878	0,794	0,559—0,604	0,581	31 „
Pappel	0,758—0,956	0,857	0,383—0,591	0,487	26 „
Pockholz			1,263—1,342	1,302	69 „
Tanne (Weifstanne) . .	0,894	0,894	0,498—0,746	0,622	33 „
Ulme	0,878—0,941	0,909	0,568—0,671	0,619	33 „
Weide	0,838—0,855	0,846	0,392 - 0,530	0,461	25 „
Weifsbuche (Hainbuche)	0,939—1,137	1,038	0,728—0,790	0,759	40 „

Aufser der Farbe, der Härte und dem specif. Gewicht würden bei einer erschöpfenden Behandlung noch mancherlei Eigenschaften, in denen die Hölzer zum Theil auch sehr verschieden sind, wie z. B. Festigkeit, Structur, Spaltbarkeit etc., in Betracht zu ziehen seyn, diese müssen indess, insofern sie hauptsächlich nur auf die mechanische Verarbeitung des Holzes Bezug haben, hier übergangen werden.

Was die Zusammensetzung und die chemische Beschaffenheit des Holzes anlangt, so besteht dasselbe zunächst aus der festen Holzmasse und aus dem Saft. Erstere wird gebildet durch die ursprüngliche Zellen- und Gefäfsmembran, durch die incrustirende Materie, welche sich später auf- und in derselben ablagert, und dadurch die Verholzung bewirkt, und durch andere, möglicherweise sehr verschiedenartige Stoffe, welche sich ebenfalls im unlöslichen Zustande ausgeschieden haben, z. B. Harze, Stärke etc. Der Saft besteht aus Wasser, welches verschiedene Stoffe aufgelöst enthält, die sich im Allgemeinen in organische und unorganische eintheilen lassen. Letztere bleiben beim Verbrennen des Holzes zurük und bilden dann die Holzasche. Es ist jedoch anzunehmen, dass auch die feste Holzmasse immer unorganische Stoffe, wie Kieselsäure, Kalk etc. enthält, sey es, dass diese mit der in-

[1]) Hannov. Maafs und Gewicht.

crustirenden Materie oder vielleicht auch mit der Zellenmembran innig verbunden, oder dass sie unter sich oder mit organischen Säuren zu unlöslichen Salzen vereinigt sind. Diese bleiben beim Verbrennen des Holzes ebenfalls zurück und vermehren die Menge der Asche. Nach einer anderen Rücksicht bei der Eintheilung kann das ganze frische oder lufttrockene Holz auch angesehen werden als bestehend aus den drei Hauptstoffen: Wasser, unorganischer und organischer Materie, wobei die beiden letzteren theils der festen Holzmasse, theils dem Saft angehören. Da nun das relative Verhältniss dieser drei Stoffe, und die Zusammensetzung des Gemenges der beiden letzteren von Interesse ist, und überdies in Bezug auf die relative Menge und die Zusammensetzung der in gelöster und in ungelöster Form im Holze enthaltenen unorganischen Stoffe bis jetzt keine specielle Versuche vorliegen, so mag, bevor die einzelnen näheren Bestandtheile des Holzes einer Erörterung unterliegen, die Zusammensetzung des Holzes zunächst in Bezug auf diese drei Stoffe betrachtet werden.

Der Wassergehalt des lebenden oder frisch gefällten Holzes ist von mehreren Umständen abhängig. Er wird zunächst bedingt durch das Alter und die Dichtigkeit des Holzes und nimmt mit Zunahme derselben ab; er ist also gröfser im Splint und in dem Holz jüngerer Zweige, wie in dem Kernholz eines alten Stammes. Er hängt ferner, wie die Versuche von Schübler und Neuffer gezeigt haben, von der botanischen Art ab, und ist im Allgemeinen bei den weichen Hölzern gröfser wie bei den harten. Diese Beobachter fanden nämlich in dem frisch gefällten Holz der nachstehenden Bäume in 100 Gewichtstheilen die nebenstehenden Wassermengen:

Hainbuche, *Carpinus betulus*	18,6
Saalweide, *Salix Caprea*	26,0
Ahorn, *Acer pseudoplatanus*	27,0
Vogelbeere, *Sorb. aucuparia*	28,3
Esche, *Fraxin. excelsior*	28,7
Birke, *Betula alba*	30,8
Mehlbeere, *Crataeg. torminal.*	32,3
Traubeneiche, *Querc. Robur*	34,7
Stieleiche, *Querc. pedunculat.*	35,4
Weifstanne, *Pin. Abies dur.*	37,1
Rosskastanie, *Aescul. Hippocast.*	38,2
Kiefer, *Pin. sylvestr. Linn.*	37,7
Rothbuche, *Fag. sylvatica*	39,7
Erle, *Betul. alnus*	41,6
Espe, *Popul. Tremula*	43,7
Ulme, *Ulmus campestr.*	44,5
Rothtanne, *Pin. Picea dur.*	45,2
Linde, *Tilia europaea*	41,1
Ital. Pappel, *Popul. dilatat.*	48,2
Lärche, *Pin. Larix*	48,6
Baumweide, *Popul. alba*	50,6
Schwarzpappel, *Popul. nigra*	51,8

Der Wassergehalt des lebenden Holzes variirt aufserdem offenbar nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft und des Bodens, und hängt

überdies sehr von der Jahreszeit ab, ist nämlich im Frühjahr und Sommer erheblich gröfser wie im Spätherbst und Winter, weshalb letztere Jahreszeit, wo nicht andere Gründe dagegen sind, die passendste Fällungszeit ist. Schübler und Neuffer fanden z. B. im Holze von *Pin. abies* und von *Fraxin. excelsior* im Januar beziehungsweise 52,7 und 28,8, im April dagegen 61,0 und 38,6 Proc. Wasser. Lässt man das frisch gefällte Holz, vor Regen geschützt, längere Zeit, z. B. ein Jahr lang oder länger, an der Luft liegen, so verliert es eine gewisse Menge seines Wassers durch Verdunstung, und gelangt dabei zuletzt zu einem Trockenheitsgrade, bei welchem es, so lange die äufseren Umstände dieselben sind, kein Wasser mehr verliert, und demnach sein Gewicht nicht mehr verringert. Das von der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft abhängige Verdampfungsvermögen des Wassers hat sich dann mit der hygroskopischen Eigenschaft des Holzes, welche wohl am richtigsten als eine Flächenanziehung, als eine Verdichtung des Wasserdampfes durch die verhältnissmäfsig sehr grofse Oberfläche der Faserzellen und Gefäfse anzusehen ist, in's Gleichgewicht gesetzt. Sobald die Temperatur der Luft gröfser oder geringer wird, oder ihr relativer Feuchtigkeitsgehalt ab- oder zunimmt, wird dieses Gleichgewicht gestört, und das Holz wird in dem einen Fall noch eine gewisse Menge Wasser durch Verdunstung verlieren, im anderen Fall Wasserdampf aus der Luft verdichten, und dieser Vorgang wird von einer entsprechenden Aenderung des Volums begleitet seyn, welche in der Praxis unter den Benennungen Schwinden und Quellen des Holzes bekannt und vielfach unerwünscht ist. Der Wassergehalt des lufttrockenen Holzes ist demnach veränderlich, jedoch nur innerhalb gewisser einander nahe liegender Gränzen. Nach den Versuchen von Rumford ist er bei den verschiedenen Hölzern unter übrigens gleichen Umständen nicht sehr verschieden, jedoch im Allgemeinen bei den weichen Hölzern gröfser wie bei den harten; in ersteren (Pappel) fand er als Maximum seiner Versuchsreihe 19,55, in letzteren (Eiche) als Minimum 16,64 Proc. Als mittlerer Wassergehalt des lufttrockenen Holzes kann hiernach, und da dasselbe meist nicht so lange liegen bleibt, bis es in aller Strenge lufttrocken geworden ist, etwa 20 Proc. angenommen werden. Die vollständige Austrocknung des Holzes, wie sie zur Bestimmung seines Wassergehaltes erforderlich ist, kann nur dadurch erreicht werden, dass man es längere Zeit einer über 100° liegenden Temperatur aussetzt. Rumford trocknete bei seinen Versuchen das Holz z. B. bei 136°. Liefs er das so ausgetrocknete Holz an der Luft liegen, so zog dasselbe innerhalb 24 Stunden im Winter (bei 7°,4 C.) 17 bis 19, im Sommer (bei 16°,6 C.) 6 bis 9 Proc. Wasser wieder an, woraus die aufserordentlich grofse Anziehungskraft der Holzfaser zum Wasserdampfe hervorgeht.

Die unorganischen Bestandtheile des Holzes sind bisher im Allgemeinen nur in dem Zustande untersucht worden, wie sie beim Verbrennen oder dem Einäschern des Holzes zurückbleiben. Bei dieser Operation werden aber in der Verbindungsweise dieser Stoffe zum Theil sehr bedeutende Aenderungen hervorgebracht, und die Zusammensetzung der Asche giebt daher über ihre Verbindungsweise in der lebenden Pflanze und mithin über den Zweck, den sie für dieselbe erfüllen, nur sehr mangelhaften Aufschluss. Ein grofser Theil der unor-

ganischen Basen ist in der lebenden Pflanze mit organischen Stoffen verbunden; diese werden beim Verbrennen gänzlich zerstört und die Basen in kohlensaure Salze verwandelt. Bei nicht mit besonderer Vorsicht ausgeführter Einäscherung kann ferner die Kieselsäure vorhandene Salze von anderen Säuren zersetzen, und dadurch entweder, wie bei phosphorsauren Salzen, die quantitative Zusammensetzung derselben verändern, oder auch die Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, geradezu austreiben, welche dann, letztere durch die Kohle zu Phosphor reducirt, sich verflüchtigen; in anderen Fällen können Alkalien, Chlormetalle etc. verdampfen u. a. m. (s. d. Art. Asche, Pflanzen-). Um die Verbindungsweise der unorganischen Stoffe in der lebenden Pflanze zu ermitteln, giebt es wohl, wenigstens in Bezug auf die mit organischen Materien verbundenen, kein anderes Mittel, als die Pflanze, und zwar ihre verschiedenen Theile, z. B. Holz und Bast, für sich, mit Wasser auszuziehen und diesen Auszug allseitig zu untersuchen, und ebenso die unlöslichen Verbindungen wo möglich durch geeignete Lösungsmittel aufzulösen und ihrer Natur nach zu bestimmen, oder doch wenigstens die Pflanzentheile erst nach dem Ausziehen mit Wasser einzuäschern, und die so erhaltene Asche der Untersuchung zu unterwerfen. Was die bisherigen Untersuchungen über die Aschenbestandtheile des Holzes ergeben haben, besteht in einigen empirischen Thatsachen, welche nun in der Kürze anzuführen sind. Zunächst hat sich gezeigt, dass nicht bloſs botanisch verschiedene Bäume, sondern auch verschiedene Individuen einer und derselben botanischen Art, auf verschiedenem Boden gezogen, sowohl beim Verbrennen eine sehr ungleiche relative Aschenmenge zurücklassen, als auch in der Zusammensetzung der Asche sehr von einander abweichen können. Es scheint darnach, dass, wenn auch, wie nicht zu bezweifeln ist, die Bäume einen gewissen Theil der unorganischen Stoffe zur Erreichung gewisser Lebenszwecke nöthig haben und verwenden, sie doch auch Stoffe aus dem Boden aufnehmen, die für sie direct keinen Zweck haben, sondern die bloſs deshalb in sie eingehen, weil sie zufällig in dem Wasser des Bodens gelöst sind. Belege hierfür finden sich in den nachstehenden Tabellen, von denen die erste eine Zusammenstellung der von verschiedenen Beobachtern beim Verbrennen der nebenstehenden lufttrockenen Hölzer oder Sträucher und ihrer Theile gefundenen procentischen Aschenmenge enthält, in der zweiten dagegen zur Vergleichung beispielsweise zwei Analysen der Asche von Buchenholz von verschiedenen Standpunkten, so wie Analysen der Asche von Buchenrinde, Tannenholz, Tannenrinde und Tannennadeln zusammengestellt sind [1]).

---

[1]) In Betreff weiterer Angaben über die Zusammensetzung der Holzasche s. d. Art. Pottasche und Asche, Pflanzen-.

Art		Aschenmenge von 100 Theilen nach					
der Gewächse	des Organs	Karsten	Berthier	Mollerat	Saussure	Hertwig	Chevaudier
Eiche . . .	Holz	jung 0,15 alt 0,11	3,30	1,40	0,2		1,94
	Aeste				0,4		1,49
	Junge Zweige						1,32
	Rinde		6,00		6.0		
	Blätter				5,5		
Rothbuche	Holz	jung 0,37 alt 0,40		0,612		0,38	0,73
	Aeste						1,54
	Junge Zweige						0.72
	Rinde					6,62	
Hainbuche	Holz	jung 0,32 alt 0,35		1,14	0,6		
	Splint				0,7		
	Rinde				13,4		
Erle	Holz	jung 0,35 alt 0,40		1,39			
Birke	Holz	jung 0,25 alt 0,30	1,00	1,07			0,57
	Aeste						1,00
	Junge Zweige						0,48
Kiefer . . .	Holz	0,15		1,68			
Tanne . . .	Holz	jung 0,22 alt 0,25					
	Rinde					1,78	
	Nadeln					2,31	
Fichte . . .	Holz	jung 0,12 alt 0,15	0,83	1,80	1,19		
	Nadeln				2,60	6,25	
Espe	Stamm u. Aeste						1,49
	Aeste						2,38
Linde	Holz	0,40	5,00	1,45			
Weide . .	Holz						2,94
	Aeste						3,66
Pappel . . .	Holz			1,306	0,80		
Ulme	Holz			2,28			
Esche . . .	Holz			2,30			
Hollunder	Stamm		1,64	1,39			

Bestandtheile	der Asche von Buchenholz n. Souchay I.	Buchenholz nach Hertwig II.	Buchenrinde nach Hertwig III.	Tannenholz nach Hertwig IV.	Tannenrinde nach Hertwig V.	Tannennadeln nach Hertwig VI.
Kohlensaures Kali	14,80	11,72		11,30		
„ Natron	3,02	12,37	3,02	7,42	2,95	29,09
Schwefelsaures Kali		3,49				
Chlornatrium	0,13					
Kohlensaurer Kalk	68,75	49,54	64,76	50,94	64,98	15,41
Talkerde	7,16	7,74	16,90	5,60	0,93	3,89
Schwefelsaurer Kalk	1,47					
Phosphorsaurer Kalk	2,55	3,32	2,71	4,43	5,03	
„ „ Talkererde		2,92	0,66	2,90	4,18	
„ „ Eisenoxyd	1,18	0,76	0,46	1,04	1,04	38,36
„ „ Thonerde		1,51	0,84	1,75	2,42	
„ „ Manganoxydul		1,59				
Kieselsäure	0,94	2,46	9,04	13,37	17,28	12,36

Die erste dieser Tabellen giebt in auffälliger Weise zu erkennen, wie sehr die Aschenmenge sowohl bei derselben, wie bei verschiedenen Holzarten variiren kann, was offenbar der verschiedenen Beschaffenheit des Bodens zugeschrieben werden muss. Während sie einerseits bis auf 0,11 Proc. sinkt, steigt sie andererseits (bei Lindenholz) bis auf 5 Proc. Die Vergleichung der Aschenmengen von verschiedenen Theilen eines und desselben Baumes führt ferner, wenn auch Ausnahmen davon sich zeigen, doch im Allgemeinen zu dem Resultat, dass die jüngeren Organe oder im Allgemeinen diejenigen, welche noch in einer lebhaften Entwickelung oder Umbildung begriffen sind, oder zur Entwickelung anderer Theile in sehr thätiger Weise mitwirken, wie die Zweige, Blätter, Rinde, weit mehr unorganische Stoffe enthalten, wie das eine weniger active Rolle spielende Holz, wodurch es sich bestätigt, dass die unorganischen Stoffe an den in der Pflanze vor sich gehenden Processen der Entwickelung und Umbildung einen wesentlichen Antheil nehmen. Aus der zweiten Tabelle, welche zugleich über die Zusammensetzung der Holzasche im Allgemeinen Aufschluss giebt [1]), geht hervor, dass die Asche von einer und derselben Holzart, z. B. vom Buchenholz, wenn sie von verschiedenen Standpunkten herstammt, eine ganz abweichende

[1]) Die hier aufgeführten Analysen, welche schon vor längerer Zeit und daher nicht mit den jetzt zu Gebote stehenden Hülfsmitteln ausgeführt wurden, würden, wenn man sie wiederholte, wohl einige Berichtigungen erfahren. So ist z. B. das Vorkommen von Thonerde in Pflanzenaschen bis jetzt nicht erwiesen, und sogar ganz unwahrscheinlich, da keine lösliche Thonerde-Verbindung im Boden bekannt ist. Ferner ist die Masse, welche bei Behandlung der Asche mit Wasser und Säure zurückbleibt, nicht bloſs Kieselsäure, wie bei diesen Analysen wahrscheinlich angenommen ist, sondern meist ein unlösliches Silicat von verschiedenen erdigen Basen. Ein Theil der Kieselsäure ist ferner in löslicher Verbindung mit Alkali, ein anderer oft in durch Salpetersäure aufschlieſsbarer Verbindung mit Kalk oder Talkerde vorhanden etc.

Zusammensetzung haben kann. Dabei ist indess bemerkenswerth, dass, wenn in der einen Asche die Menge irgend einer der mit Kohlensäure verbundenen Basen geringer ist, wie in einer anderen, dafür in der Regel eine andere Basis in um so gröfserer Menge auftritt. So ergab z. B. die Analyse in der Asche I. einen weit geringeren Alkaligehalt, wie in der Asche II, dafür ist aber der Gehalt an Kalk in ersterer um so gröfser. Es lässt sich daraus schliefsen, dass die Basen, welche in den Pflanzen mit organischen Stoffen verbunden sind, sich gegenseitig vertreten können, oder dass eine Pflanze, die zur Erzeugung irgend eines ihrer Bestandtheile einer Basis bedarf, dazu z. B. Kali, Natron oder Kalk in wechselnden Verhältnissen verwendet, je nachdem der Boden ihr den einen oder anderen dieser Stoffe in gröfserer Menge darbietet, weshalb die Vertretung der Basen auch, wie Liebig zuerst hervorgehoben hat, im Verhältniss ihrer Mischungsgewichte statt zu finden scheint. Die Möglichkeit einer solchen Vertretung, ohne dass dadurch das Gedeihen der Pflanze beeinträchtigt wird, gilt jedoch wohl immer nur bis zu einem gewissen Grade, denn es giebt gewiss viele Fälle, wo das Kali oder Natron, deren die Pflanze für einen gewissen Zweck bedarf, keineswegs z. B. durch Kalk vollständig ersetzt werden kann, und wieder andere, wo der Kalk einen gewissen Zweck erfüllt, zu welchem das Alkali nicht brauchbar seyn würde. Die zweite Tabelle lässt aufserdem erkennen, dass die Aschen von verschiedenen Theilen eines und desselben Baumes sehr abweichend zusammengesetzt sind, was offenbar darin seinen Grund hat, dass in verschiedenen Organen oft ungleiche chemische Processe stattfinden, und dass jedes Organ vorzugsweise diejenigen unorganischen Stoffe aufnimmt, welche ihm für diese Processe nöthig sind.

Die organische Masse des Holzes, d. h. das Gemenge von fester Holzsubstanz und Saftbestandtheilen, wie es nach dem vollständigen, durch Wärme bewirkten Austrocknen des Holzes (mit Einschluss der Aschenbestandtheile) zurückbleibt, ist von mehreren Chemikern analysirt worden. Wir lassen die Resultate dieser Analysen hier folgen:

Art des Holzes	Bestandtheile in 100 Th. Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Beobachter
Ahorn (*Acer campestr.*)	49,80	6,31	43,89	Schödler u. Petersen
Birke (*Betula alba*) . . .	48,60	6,37	45,02	" " "
Buche (*Fag. sylvatica*) .	48,53	6,30	45,17	" " "
	51,45	5,82	42,73	Gay-Lussac u. Thénard
	54,35	6,25	39,50	Payen
Eiche (*Querc. Robur*) . .	49,43	6,07	44,50	Schödler u. Petersen
	52,54	5,69	41,78	Gay-Lussac u. Thénard
	54,44	6,24	39,32	Payen

Art des Holzes.	Bestandtheile in 100 Th. Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	Beobachter.
Esche (*Fraxin. excelsior*)	49,36	6,07	44,57	Schödler u. Petersen
Fichte (*Pin. sylvestris*) .	49,94	6,25	43,81	" " "
Kiefer (*Pin. picea*) . . .	49,59	6,38	44,02	" " "
Lärche (*Pin. Larix*) . . .	50,11	6,31	43,58	" " "
Linde (*Tilia europaea*)	49,41	6,86	43,73	" " "
Pappel (*Popul. nigra*) . .	49,70	6,31	43,99	" " "
Tanne (*Pin. Abies*) . . .	49,95	6,41	43,65	" " "
Ulme (*Ulm. campestr.*) .	50,19	6,43	43,39	" " "
Weide (*Salix fragil.*) .	48,44	6,36	44,80	" " "
	50,00	5,55	44,44	Prout

In Betreff dieser Analysen ist zu bemerken, dass diejenigen von Gay-Lussac und Thénard, so wie die von Prout, sich auf Holz beziehen, welches durch vorhergehende Behandlung mit Weingeist, Alkalien und Säuren von den darin löslichen Stoffen befreit war. Durch diese Behandlung wird aber, wie aus den noch anzuführenden Versuchen von Payen hervorgeht, der Kohlenstoffgehalt des Holzes verringert, und es ist daher anzunehmen, dass der von ihnen gefundene Kohlenstoffgehalt für gewöhnliches, nicht mit Lösungsmitteln behandeltes Holz eher zu klein als zu grofs ist. Dies bestätigt sich auch durch die Analysen von Payen, welche sich auf unverändertes Holz beziehen. Vergleicht man aber diese mit den Analysen von Schödler und Petersen, so findet sich in letzteren ohne Ausnahme ein weit geringerer Kohlenstoffgehalt. Die Vermuthung erscheint daher nicht unbegründet, dass Schödler und Petersen bei ihren Analysen keine vollständige Verbrennung des Holzes erreichten, und daher den Kohlenstoffgehalt kleiner fanden, als er in Wirklichkeit ist; es ist deshalb eine Wiederholung der Analysen wünschenswerth. Im Uebrigen ergeben die Analysen das Resultat, dass die botanisch verschiedenen Holzarten in der Zusammensetzung ihrer organischen Masse nur wenig von einander abweichen, und nahezu dieselbe Zusammensetzung haben. Es erklärt sich dieses dadurch, dass die Zellen- und Gefäfsmembran, und wahrscheinlich auch die eigentliche incrustirende Substanz, in allen Holzarten dieselbe Zusammensetzung haben, und dass die übrigen Bestandtheile, welche bei den verschiedenen Hölzern zum Theil nicht dieselben sind, und daher eine abweichende Zusammensetzung bedingen müssten, im Verhältniss zu diesen einen zu geringen Theil der Holzmasse ausmachen, um diesen Einfluss in sehr merklichem Grade auszuüben. Da die Wärmemenge, welche durch Verbrennen des Holzes erzeugt wird, von seinem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff abhängt, so lässt sich aus der nahezu gleichen Zusammensetzung der verschiedenen Hölzer weiterhin schliefsen, dass sie auch in ihrem Wärme-Effect näherungsweise übereinstimmen, d. h. dass gleiche Gewichte der verschiedenen Hölzer, gleichen Trockenheitsgrad vorausgesetzt, durch

Verbrennen gleich viel Wärme erzeugen, woraus folgt, dass die durch Verbrennen gleicher Raumtheile der Hölzer erzeugten Wärme-Mengen den specif. Gewichten der Hölzer proportional sind. Daraus folgt jedoch nicht, dass die verschiedenen Hölzer in Bezug auf Wärme-Erzeugung durch Verbrennen sich in jeder Hinsicht gleich verhalten, es findet vielmehr in dieser Beziehung der Unterschied Statt, dass die weichen Hölzer, weil sie wegen ihrer lockeren Beschaffenheit dem Sauerstoff mehr Zutritt in's Innere gestatten, im Allgemeinen leichter und rascher verbrennen, und deshalb bei gleichem Gewicht zwar keine gröfsere Wärme-Menge geben, wie die harten Hölzer, aber diese Wärme-Menge in kürzerer Zeit zu entwickeln und daher einen höheren Hitzgrad zu erzeugen im Stande sind, eine Verschiedenheit im Verhalten, auf welche übrigens noch mancherlei andere Umstände, wie der Grad der Zertheilung, der Trockenheitszustand, die Menge der zuströmenden Luft etc. von Einfluss sind. — Als Ergebniss der aufgeführten Analysen ist noch hervorzuheben, dass alle Hölzer mehr Wasserstoff enthalten, wie nöthig wäre, um mit dem in ihnen enthaltenen Sauerstoff Wasser zu bilden. Noch ist zu bemerken, dass unter den Saftbestandtheilen der Bäume sich auch stickstoffhaltige befinden, dass die Hölzer daher auch, wenn auch in geringer Menge, Stickstoff enthalten, welcher bei den Analysen nicht bestimmt wurde [1]).

Nachdem die über den Wassergehalt, und über die organische und unorganische Masse des Holzes bekannten Thatsachen mitgetheilt worden, bleibt nun noch übrig, die einzelnen näheren Bestandtheile des Holzes, so weit man sie kennt, einer Betrachtung zu unterwerfen. Sie sind, wie angeführt, theils solche, die in dem Saft gelöst waren, und durch Wasser aus dem Holz ausgezogen werden können, theils solche, die im Wasser unlöslich sind und die eigentliche Holzmasse bilden. In Bezug auf erstere ist sehr wenig zu bemerken, weil über sie gar keine specielle Untersuchungen angestellt sind. Sie können im Allgemeinen sehr mannigfacher Art seyn, und sind theils solche, die im Pflanzenreich allgemein verbreitet sind, wie Gummi, Pflanzeneiweifs, Pflanzenleim, Gerbsäure etc., theils solche, die nur in gewissen botanischen Arten vorkommen, wie Farbstoffe, Bitterstoffe etc. Die letzteren werden, so weit sie bekannt sind, in den betreffenden Artikeln dieses Werkes abgehandelt. Im Betreff der Menge der im Holz enthaltenen Saftbestandtheile fehlt es ebenfalls an zuverlässigen Angaben. Jedenfalls ist sie im Verhältniss zur unlöslichen Masse des Holzes gering und wird im Allgemeinen um so geringer, je älter und dichter das Holz wird. Die unlösliche Masse des Holzes besteht, wie angeführt, hauptsächlich aus der Zellen- und Gefäfsmembran, und der Substanz, welche sich in und auf dieselbe absetzt und dadurch die Verholzung bewirkt. Letztere hat die Namen Holzsubstanz, Lignin, incrustirende Materie erhalten. Dass ein solcher besonderer Stoff, welcher die

[1]) Den oben aufgeführten Analysen sind hier noch die von Chevandier ausgeführten hinzuzufügen, bei denen auch auf den Stickstoffgehalt Rücksicht genommen wurde. Chevandier fand im Holz der

	Buche	Eiche	Birke	Zitterpappel	Weide
Kohlenstoff	— 49,89	— 50,64	— 50,61	— 50,31	— 51,75
Wasserstoff	— 6,07	— 6,03	— 6,23	— 6,32	— 6,19
Sauerstoff	— 43,11	— 42,05	— 42,04	— 42,39	— 41,08
Stickstoff	— 0,93	— 1,28	— 1,12	— 0,98	— 0,98

Bildung des eigentlichen Holzes bedingt, existirt, ist allerdings wohl aufser Zweifel, und die nahezu gleiche Zusammensetzung der Hölzer lässt auch mit grofser Wahrscheinlichkeit schliefsen, dass dieselbe bei den verschiedenen Hölzern von gleicher Zusammensetzung ist. Daraus folgt jedoch nicht, dass nicht in gewissen Fällen auch andere Materien durch ihre Ablagerung auf die Zellenwand eine Verholzung bewirken, dieses ist vielmehr, wenn auch nicht für das eigentliche Holz, doch für andere verholzende Pflanzentheile mit gröfster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, wenn gleich gewisse Beobachtungen anzudeuten scheinen, dass die auf die Zellenmembran sich ablagernden Substanzen bei sehr verschiedenen Pflanzen eine ziemlich gleiche Beschaffenheit haben. Solche Beobachtungen sind namentlich von Schleiden angestellt. Er kochte incrustirte Gefäfse und Zellen verschiedener Pflanzen mit Kalilauge und betrachtete sie dann durch das Mikroskop; die ursprüngliche Membran zeigte sich dabei immer unverändert, die incrustirende Substanz war dagegen in eine gelatinöse Masse verwandelt. Wurde das Kali durch Säure neutralisirt und dann Jod hinzugefügt, so blieb die Membran farblos, die veränderte incrustirende Substanz wurde dagegen entweder blau oder orange gefärbt. Erstere Farbe zeigte sich im Allgemeinen bei sehr jungen wenig incrustirten Zellen, letztere bei stark incrustirten Zellen und namentlich bei dem eigentlichen Holz, und in einigen Fällen zeigten sich beide Farben, wo dann die unmittelbar auf die Membran abgelagerte Schicht blau und die weiter nach innen liegende orange wurde. Wie es nun auch mit der Natur der incrustirenden Materie im Allgemeinen sich verhalten mag, so viel ist jedenfalls gewiss, dass im Holz, aufser dem Lignin, sich noch mancherlei andere Stoffe unlöslich abscheiden, und demselben innig beigemischt seyn können. Ein solcher Stoff ist z. B. die Stärke, welche, nach Hartig, oft in so grofser Menge in den Poren des Holzes abgelagert ist, dass sie $1/5$ bis $1/4$ vom Gewicht desselben ausmacht. Sie findet sich im Holz in gröfster Menge zur Zeit des Winters, und kann aus dem in Sägespäne verwandelten und dann gemahlenen Holz in gewöhnlicher Weise durch Kneten mit Wasser abgeschieden werden. Andere derartige Stoffe sind die Harze, die z. B. in den Nadelhölzern in gröfster Menge sich finden, unlösliche Salze von Kalk und anderen erdigen Basen u. a. m. Die bisherigen Untersuchungen haben sich mit diesen einzelnen Bestandtheilen noch gar nicht beschäftigt, sondern hauptsächlich nur den Zweck verfolgt, die Zusammensetzung der Zellenmembran und des Lignins zu ermitteln, ohne jedoch, wenigstens was letzteres betrifft, diese allerdings schwierige Aufgabe gelöst zu haben. Die ersten und umfassendsten Versuche hierüber verdankt man Payen. Er behandelte viele verschiedene und namentlich junge und wenig oder gar nicht verholzte Pflanzentheile nach einander mit Wasser, Weingeist, Alkalien und Säuren, um die Zellenmembran von allen ihr anhängenden Stoffen möglichst zu befreien, worauf er dieselbe der Analyse unterwarf. Er kam dabei zu dem Resultat, dass sie bei allen jungen nicht verholzten Pflanzentheilen eine gleiche, der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ entsprechende Zusammensetzung habe (vgl. den Art. Pflanzenzellenstoff). Er unterwarf darauf das Holz derselben Behandlung und fand dabei, dass Alkalien im Stande sind, die incrustirende Materie aufzulösen, während die Zellenmembran davon wenig oder gar nicht afficirt wird. Eichen-,

Buchen- und Pappelholz gaben ihm, nachdem er sie mit Natronlauge ausgezogen hatte, bei der Analyse folgende Resultate:

	Eichenholz	Buchenholz	Pappelholz
Kohlenstoff	— 49,68	— 49,40	— 48,00
Wasserstoff	— 6,02	— 6,13	— 6,40
Sauerstoff	— 44,30	— 44,47	— 45,56

und durch nochmaliges Ausziehen mit Alkali verringerte sich beim Pappelholz der Kohlenstoffgehalt auf 47,71 Proc. Bei Vergleichung dieser Zahlen mit der oben angeführten Zusammensetzung derselben nicht vorher mit Lösungsmitteln behandelten Hölzer ergiebt sich, dass der Kohlenstoffgehalt des Holzes durch Behandlung mit Alkali geringer wird, woraus folgt, dass die incrustirende Substanz einen gröfseren Kohlenstoffgehalt besitzt, wie die Zellenmembran. Die Verringerung des Kohlenstoffgehalts, also die Auflösung der incrustirenden Substanz erfolgt, nach Payen, auch durch Digeriren des Holzes mit concentrirter Salpetersäure, und er wandte dieses Mittel an, um die Zellenmembran, welche nach ihm dadurch nicht verändert wird, noch vollständiger von der Holzsubstanz zu befreien. Fein zertheiltes Eichen- und Buchenholz wurde zu diesem Zweck 30 Stunden lang mit einem grofsen Ueberschuss concentrirter Salpetersäure digerirt, dann mit Natron und darauf mit Wasser gewaschen und bei 160° getrocknet. Die Analyse desselben ergab dann folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	— 43,85
Wasserstoff	— 5,86
Sauerstoff	— 50,28

welche nahezu der Formel $C_{12} H_{10} O_{10}$ entspricht. Payen nimmt darnach an, dass die Membran der Zellen und Gefäfse des Holzes mit der Zellenmembran junger Pflanzen identisch und gleich zusammengesetzt sei. Erscheint auch diese Annahme ziemlich begründet, so ist dies doch nicht der Fall mit derjenigen, welche in Bezug auf die Holzsubstanz von ihm gemacht wird. Er suchte dieselbe dadurch zu erhalten, dass er den alkalischen Auszug des Holzes mit einer Säure vermischte, wodurch ein Niederschlag entstand, den er als unveränderte Holzsubstanz ansah. Nach der Analyse dieses Niederschlages nimmt er die Formel $C_{17,5} H_{12} O_{10}$ oder $C_{35} H_{24} O_{20}$ als Zusammensetzung der Holzsubstanz an. Dass indess diese Annahme ganz unzulässig ist, ergiebt sich sowohl daraus, dass die Holzsubstanz durch Behandlung mit Alkali verändert und der Niederschlag also ein Zersetzungsproduct seyn kann — nach Mulder wird die Holzsubstanz durch Behandlung mit Alkalien in Ulminsäure verwandelt —, wie aus dem von Fromberg gefundenen Umstande, dass auch die Zellenmembran in einem gewissen Grade durch Alkalien gelöst und daraus durch Säuren gefällt, also nach der Darstellungsmethode von Payen, dem Niederschlag beigemischt wird. — Die Versuche Payen's wurden später von Fromberg, durch die Analyse des jungen, mit Auflösungsmitteln erschöpften Zellgewebes verschiedener Pflanzen, wiederholt, und dadurch die stets gleiche Zusammensetzung der Zellenmembran bestätigt. Die gefundenen Zahlen führen indess Fromberg zu der Annahme, dass die Formel $C_{12} H_{10} O_{10}$ nicht die Zusammensetzung der Membransubstanz ausdrücke, sondern dass $C_{24} H_{21} O_{21}$ der richtige Ausdruck dafür sey (s. Artikel Pflanzenzellenstoff). Im Verein mit v. Baumhauer analysirte Fromberg darauf das Holz, und diese beiden Chemiker fanden für dasselbe

als mittlere Zusammensetzung 52,5 Proc. Kohlenstoff, 5,9 Proc. Wasserstoff und 41,6 Proc. Sauerstoff. Sie leiten daraus für Holz die Formel $C_{64} H_{44} O_{39}$ ab. Von dieser Formel subtrahiren sie die Formel der Zellensubstanz $C_{24} H_{21} O_{21}$ und nehmen den Rest $C_{40} H_{23} O_{18}$ als Ausdruck für die Zusammensetzung der Holzsubstanz an. Es ist indess einleuchtend, dass dieses Verfahren ganz willkürlich ist und jeder Begründung entbehrt. Einmal lässt sich für das Holz als eine gemengte Substanz gar keine Formel aufstellen, wenn dieselbe nicht etwa blofs die Bestimmung hat, das Mengen-Verhältniss der Elemente nach Mischungsgewichten auszudrücken, zu welchem Zweck die Formel aber auch eben so gut z. B. verdoppelt oder halbirt werden könnte. Dann ist, wenn man das Holz auch als blofs aus Zellenmembran und Holzsubstanz bestehend ansieht, gar kein Grund vorhanden zu der Annahme, dass diese beiden Stoffe im Verhältniss ihrer Mischungsgewichte im Holz enthalten sind, es ist vielmehr anzunehmen, dass dieses Verhältniss mit den Mischungsgewichten gar nicht zusammenhängt, und bei verschiedenen Hölzern, wie bei jungem und altem Holz, sehr verschieden seyn kann. Damit wird aber der Bestimmung von Fromberg und v. Baumhauer ihre Grundlage entzogen, ganz abgesehen davon, dass auch die für die Zellensubstanz angenommene Formel nichts weiter als ein empirischer Ausdruck der Analyse ist. Soll auf dem eingeschlagenen Wege die Zusammensetzung der Holzsubstanz ermittelt werden, so ist dazu nöthig, das von allen sonstigen Beimengungen möglichst befreite und also so viel möglich blofs aus Zellenmembran und Holzsubstanz bestehende Holz zu analysiren, dann die darin enthaltenen relativen Mengen von Zellenmembran und Holzsubstanz durch irgend ein Mittel zu bestimmen, und endlich von der Zusammensetzung des Holzes die Bestandtheile der Zellenmembran in dem gefundenen Verhältniss abzuziehen, worauf der Rest allerdings die Zusammensetzung der Holzsubstanz ausdrücken müsste[1]).

Ueber die Eigenschaften der näheren Bestandtheile des Holzes ist hier nichts Weiter anzuführen, theils weil dieselben, wie bei der incrustirenden Materie, überhaupt nicht bekannt sind, theils weil sie, was die bekannten Stoffe, wie Gerbsäure, Harze etc. anlangt, in den betreffenden Artikeln ihre Erledigung finden, was hinsichtlich der Zellen- und Gefäfsmembran in dem Artikel Pflanzenzellenstoff geschehen wird. In Betreff der Producte, welche durch Zersetzung des Holzes unter dem Einfluss chemischer Agentien entstehen, wird ebenfalls auf diesen Artikel verwiesen. Hier soll nur noch die freiwillige Zersetzung oder die Fäulniss des Holzes, weil sie bei dessen Verwendung oft von grofsem und nachtheiligem Einfluss ist, im Zusammenhang mit den dagegen vorgeschlagenen oder in Anwendung gekommenen Mitteln erörtert werden, wobei jedoch von der Art der chemischen Veränderung,

---

[1]) Aufser den vorstehend angeführten liegen über die Holzsubstanz noch Versuche vor von Poumarède und Figuier (Compt. rend. XXIII. 918). Sie erhielten bei der Analyse der Zellenmembran verschiedener Holzarten dieselben Zahlen wie Payen, fanden aber, dass die incrustirende Materie durch Behandlung mit heifser Alkalilauge zersetzt werde. Sie stellten sie daher dar, indem sie das Holz 12 Stunden lang mit Natronlauge von 36° macerirten, daraus durch Säure fällten, und dann mit Aether und Alkohol behandelten. Sie hat, so dargestellt, nach ihnen dieselbe Zusammensetzung wie die Holzfaser und ist in ihren Eigenschaften dem Pectin sehr ähnlich.

welche das Holz dabei erleidet, abgesehen und in dieser Hinsicht auf den Art. Humus verwiesen wird.

Die bedingenden Einflüsse, unter denen die in Rede stehende Zersetzung des Holzes eintritt, sind im Allgemeinen dieselben, wie für die Fäulniss überhaupt, nämlich Gegenwart von Wasser und Luft, und ein gewisser, weder zu hoher noch zu niedriger Wärmegrad. Feuchtigkeit allein, obschon sie die hauptsächlichste und wirksamste Ursache seyn mag, scheint die Zersetzung des Holzes noch nicht oder nur langsam zu veranlassen, wenigstens lehrt die Erfahrung, dass Holzwerk, welches ganz und beständig von fliefsendem Wasser bedeckt ist, z. B. eingerammte Pfähle, die sich ganz unter Wasser befinden, sehr lange der Zerstörung widersteht. Welche Rolle die Luft dabei spielt, ist zweifelhaft; vielleicht ist sie nur zum Beginn der Zersetzung, nicht zum Fortschreiten derselben durchaus nöthig, obschon man andererseits wieder zu der Vermuthung Grund hat, dass sie in einem gewissen Stadium der Zersetzung dieselbe wesentlich beschleunigt, indem sie auf den Kohlenstoff und Wasserstoff der Holzbestandtheile oxydirend wirkt, und dadurch den Process der Fäulniss in eine Verwesung überführt. Jedenfalls scheint so viel gewiss zu seyn, dass ein freier, ungehinderter Luftzutritt der Zersetzung des Holzes nicht günstig ist, vielmehr eher derselben entgegenwirkt, dass dagegen eine stagnirende Luftschicht, die nur unvollkommen wechseln und sich erneuern kann, und dabei mit den moderich riechenden Zersetzungsproducten des Holzes angeschwängert wird, den Fortgang der Zersetzung in sehr wirksamer Weise befördert. Man unterscheidet beim Holz zwei Arten der Fäulniss, nämlich die nasse, welche bei Holz, welches beständig oder sehr häufig der Nässe ausgesetzt ist, eintritt, und die trockene, auch Trockenfäule, Vermodern, Verstocken etc. genannt, welche sich einstellt, wenn das Holz nicht direct der Nässe ausgesetzt, aber von feuchter, wenig wechselnder Luft umgeben, oder, insofern es selbst feucht war, am Austrocknen gehindert ist, wie z. B. die Dielen der Fufsböden und überhaupt das Holzwerk in feuchten Gebäuden, die Zimmerung in Schächten etc. Bei beiden Arten der Fäulniss verliert das Holz zunächst seine natürliche Festigkeit und den Zusammenhang seiner Fasern, weiterhin wird auch die Structur mehr und mehr undeutlich, und zuletzt verwandelt es sich in eine erdartige, leicht zerreibliche Masse. Bei der nassen Fäulniss nimmt es dabei eine dunkelbraune Farbe an, bei der trockenen Fäulniss dagegen bleibt seine Farbe meist ziemlich ungeändert, oder wird oft sogar heller, so dass der Rückstand wie gebleicht aussieht. Beide Arten der Fäulniss sind übrigens in vielen Fällen nicht scharf zu unterscheiden und finden auch oft, je nach den äufseren Umständen, gleichzeitig oder nach einander an demselben Holzstück Statt. Es ist überhaupt zweifelhaft, ob sie hinsichtlich ihrer Ursachen und ihrer inneren Natur wesentlich verschieden sind. Viele nehmen an, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass die trockene Fäulniss hauptsächlich nur durch den langsameren Fortgang der Zersetzung sich von der nassen unterscheidet. Andere sind dagegen der Meinung, dass beide in Ursache und Verlauf ganz verschieden sind, dass nämlich die nasse Fäulniss lediglich ein Zerfallen der organischen Masse in unorganische oder einfacher zusammengesetzte Producte, also ein rein chemischer Process sey, die trockene Fäulniss aber darin bestehe, dass niedrige pflanzliche Organismen sich in dem Holz erzeugen, die Substanz derselben, und

zwar weniger die Holzfaser, als die Saftbestandtheile, Stärke etc., zu ihrer Entwickelung und Ernährung verwenden, und dadurch den Zusammenhang der Fasern aufheben und die Zerstörung des Holzes herbeiführen. Es ist nämlich eine sehr gewöhnliche Erscheinung, dass bei der Fäulniss und namentlich bei der Trockenfäule in dem Holz zugleich der sogenannte Schwamm oder Holzschwamm sich einstellt. Es sind dies verschiedene Arten von Pilzen oder Schwämmen (*Xylophagus lacrymans*, *Boletus destructor* u. a.), welche sowohl im Innern des Holzes, wie an der Oberfläche sich erzeugen, oft durch die ganze Masse desselben sich hinziehen und, wenn ihre Bildung einmal begonnen hat, mit grofser Schnelligkeit sich weiter ausbreiten und in auffallendem Maafse die Zerstörung des Holzes beschleunigen. Ueber die Entstehungs- und Wirkungsweise dieser Pilze hat man noch keine vollständige Kenntniss. Nach der Ansicht derer, welche die nasse und trockene Fäulniss für wesentlich gleich halten, sind sie nicht die Ursache der Zersetzung des Holzes, sondern sie entstehen erst, wenn diese schon begonnen und in einem gewissen Stadium angelangt ist, tragen aber dann durch ihr Wachsthum ausnehmend zur Zerstörung des Holzes bei. Nach der zweiten Ansicht dagegen, nach welcher diese Pilze nur bei der trockenen Fäulniss auftreten, und diese dadurch eigentlich charakterisirt ist, entstehen sie schon in dem noch gesunden Holz und bilden, indem sie ihre Nahrung aus demselben ziehen, die eigentliche Ursache der Zerstörung desselben. Die Anhänger dieser Ansicht führen für dieselbe an, dass, während die nasse Fäulniss, als von äufseren Einflüssen abhängig, stets von aufsen nach innen fortschreite, die trockene Fäulniss meist im Inneren des Holzes beginne, und sich vom Kern nach dem Umfange hin ausbreite, und dass bei der Trockenfäule schon beim ersten Beginnen, anfangs jedoch nur durch das Mikroskop, schimmel- oder pilzartige, zwischen den Fasern sich hinziehende Fäden als Anfang des Holzschwammes zu bemerken seyen. Es ist übrigens auch thatsächlich, dass ein Uebermaafs von Feuchtigkeit, wodurch die eigentliche oder nasse Fäulniss so sehr befördert wird, der Trockenfäule entgegen wirkt, weil die den Holzschwamm bildenden Pilze dabei nicht gedeihen, so dass man z. B. beim Harzer Bergbau, um die Trockenfäule abzuhalten, die Grubenzimmerung absichtlich durch aufgeleitetes Wasser nass erhält.

Wie es nun auch mit den Urschen und dem Verlauf der Fäulniss des Holzes sich verhalten mag, darüber ist man im Allgemeinen einig, dass die eigentlich Holzfaser, also der Zellenstoff und wahrscheinlich auch die incrustirende Materie, nicht zuerst der Zersetzung unterliegt, sondern als eine unlösliche und mit einer beträchtlichen chemischen Stabilität versehene Substanz derselben an und für sich ziemlich hartnäckig widersteht; dass vielmehr hauptsächlich die Saftbestandtheile, als mehr complexe und zum Theil stickstoffhaltige Stoffe, zunächst von der Fäulniss ergriffen werden, und dann, in gleicher räthselhafter Art, wie es überhaupt bei den Fäulniss-Erscheinungen stattfindet, die Holzfaser anstecken oder den Zustand der Zersetzung auf dieselbe übertragen. Die Belege für diese Behauptung ergeben sich einfach daraus, dass Holzspähne, welche durch wiederholtes Auskochen mit Wasser möglichst von Saftbestandtheilen befreit wurden, sich sehr lange im feuchten Zustande aufbewahren lassen, ohne eine merkliche Veränderung zu erleiden; dass dagegen die durch das Auskochen gewonnene

Flüssigkeit bei der Aufbewahrung alsbald einen übeln Geruch annimmt, sich mit Schimmel bedeckt und in Fäulniss übergeht; und dass Holzspäne, mit dieser, etwa vorher durch Verdunstung concentrirten Flüssigkeit übergossen, weit rascher als sonst sich verändern und alsbald einen mürben und zerreiblichen Zustand annehmen. Aufserdem sind die Saftbestandtheile, wie man an dem zur Trockne verdunsteten wässerigen Holzextract wahrnehmen kann, zum Theil sehr hygroskopischer Natur, sie verhindern also das Austrocknen des Holzes und ziehen die Feuchtigkeit der Luft an, wodurch die Zersetzung ebenfalls befördert wird.

Die zahlreichen Mittel, welche gegen die Fäulniss des Holzes oder zur Conservation desselben in Vorschlag gebracht oder in Anwendung gekommen sind, kommen theils darauf zurück, die der Fäulniss günstigen Einflüsse abzuhalten oder zu beseitigen, theils bestehen sie darin, das Holz durch geeignete Behandlung in einen solchen Zustand zu versetzen, dass es mehr oder weniger jenen Einflüssen zu trotzen und der Fäulniss zu widerstehen vermag. Sie lassen sich hiernach, je nach dem bei ihrer Anwendung zu Grunde liegenden Princip, in folgende Abtheilungen bringen:

1) Möglichste Austrocknung des Holzes vor seiner Verwendung und Abhaltung der Feuchtigkeit während derselben. Es ist eine allgemein anerkannte Thatsache, dass gehörig ausgetrocknetes Holz an einem trockenen Orte sich sehr lange gesund und unverändert erhält, obgleich dies nicht bei allen Holzarten in gleichem Maafse der Fall ist, sondern die dichteren im Allgemeinen am längsten der Verderbniss widerstehen, auch oft andere Umstände, wie Insecten etc., den Ruin des Holzes mit herbeiführen helfen; dass dagegen nicht gut ausgetrocknetes Holz, wenn es nicht etwa nach der Verarbeitung solchen Umständen ausgesetzt ist, dass es den Rest der Feuchtigkeit durch Verdunstung verlieren kann, den Keim der Verderbniss in sich trägt und einer baldigen Zerstörung entgegen geht. Das erste und einfachste Mittel, dessen Wirksamkeit auch in der Praxis allgemein anerkannt wird, ist daher, das Holz vor seiner Verwendung möglichst lufttrocken werden zu lassen, dann aber, in sofern es nachher einem feuchten Raum übergeben wird, es mit Substanzen zu überziehen, welche das Eindringen der Feuchtigkeit in das Innere des Holzes zu verhindern geeignet sind. In diesem Sinn wirkt das Bestreichen des Holzes mit Leinöl, Oelfarbe, Firniss, Holz- oder Steinkohlentheer etc., wobei jedoch zu bemerken ist, dass dasselbe bei feuchtem Holz keinen Nutzen bringt, vielmehr sogar nachtheilig wirken kann, in sofern es das nachherige Austrocknen des Holzes verhindert.

2) Entfernung der Saftbestandtheile aus dem Holz. Da, wie angeführt, die Saftbestandtheile hauptsächlich die Fäulniss des Holzes bedingen, so besteht eins der wirksamsten Mittel zur Verhinderung derselben darin, dieselben vor der Verarbeitung des Holzes aus demselben zu entfernen. Das Auslaugen mit Wasser, welches zu diesem Zwecke mit dem Holz vorgenommen werden muss, wird in verschiedener Weise ausgeführt; entweder legt man das Holz in fliefsendes Wasser und lässt es längere Zeit in demselben liegen; oder man kocht es mit Wasser aus; oder das Holz wird gedämpft, d. h. man bringt es in einen möglichst dicht zu verschliefsenden Kasten, und leitet in denselben anhaltend einen Strom Wasserdampf, um durch Verdichtung desselben zu Wasser die Saftbestandtheile aufzulösen, welche Auflösung durch einen

an dem Kasten angebrachten Hahn abgelassen wird. In allen Fällen wird das Holz nachher langsam getrocknet. Die erste dieser Methoden führt aus nahe liegenden Gründen nur langsam und unvollkommen zum Ziel; bei der zweiten ist der Erfolg vollständiger, sie ist aber bei gröſseren Holzmassen nicht ohne Weitläuftigkeiten ausführbar; die dritte Methode giebt den vollkommensten Erfolg, und hat sich hinsichtlich der Beschaffenheit des so behandelten Holzes, sowohl was seine Widerstandsfähigkeit gegen Fäulniss, als seine sonstigen Eigenschaften, wie Festigkeit, Verminderung der hygroskopischen Eigenschaften etc. betrifft, bereits als sehr brauchbar bewährt. Eine vierte Methode, durch welche der Zweck eben so vollständig erreichbar und die in der Ausführung in manchen Fällen einfacher zu seyn scheint, ist die von Boucherie vorgeschlagene, von ihm jedoch nur zur Imprägnirung des Holzes mit aufgelösten Stoffen bestimmte Methode der Verdrängung, darin bestehend, dass man die gefällten Holzstämme vertikal aufrichtet, auf ihr oberes Ende in geeigneter Art ein Rohr aufsetzt, und dieses mit Wasser gefüllt erhält, welches dann allmälig den Saft verdrängt und nach unten hinaustreibt, so dass die Poren zulezt bloſs mit Wasser gefüllt sind.

3) Chemische Veränderung der Saftbestandtheile, um sie dadurch in einen Zustand überzuführen, in welchem sie nicht mehr oder weniger leicht der Fäulniss unterliegen. Hierher gehört zunächst das Mittel, Holzwerk, welches der Nässe ausgesetzt werden soll, z. B. in die Erde zu rammende Pfähle, durch Erhitzen oberflächlich zu verkohlen, wodurch die Holzbestandtheile bis zu einer gewissen Tiefe zersetzt, und gegen Fäulniss unempfindlich gemacht, und auſserdem das Holz mit einer Schicht von Kohle bedeckt wird, welche schon an und für sich der Fäulniss entgegen wirkt. Dabei ist indess zu bemerken, dass die inneren nicht von der Verkohlung betroffenen Holztheile, wenn die Feuchtigkeit anderweitig zu ihnen Zutritt hat, durch dieses Mittel nicht geschützt werden, dass es daher z. B. bei einzurammenden Pfählen nicht genügt, bloſs den in die Erde zu versenkenden Theil zu verkohlen, sondern auch der über der Erde befindliche Theil durch irgend ein Mittel gegen das Eindringen des Wassers geschützt werden muss. Statt das Holz durch Hitze zu verkohlen, kann dasselbe auch mit concentrirter Schwefelsäure bestrichen und dadurch im Wesentlichen derselbe Erfolg erhalten werden. Bei einer anderen Classe von Mitteln wird das Holz seiner ganzen Masse nach mit gewissen Stoffen imprägnirt, welche, indem sie sich mit den Saftbestandtheilen verbinden oder dieselben in irgend einer Weise verändern, theilweise auch im Innern der Poren eine unlösliche schützende Decke bilden, jenen Zustand der Widerstandsfähigkeit gegen Fäulniss herbeiführen sollen. Hierzu dienen theils die Auflösungen verschiedener Salze, welche sogleich angeführt werden sollen, theils empyreumatische kreosothaltige Flüssigkeiten, wie sie durch Destillation des Holzes und der Steinkohlen gewonnen werden, welche bekanntlich in ausgezeichnetem Maaſse fäulnisswidrig wirken, und überdies auch dadurch, dass sie das Holz weniger hygroskopisch und weniger leicht durch Wasser durchdringbar machen, einen günstigen Einfluss üben mögen. Prechtl empfiehlt hierzu den Dampf von Holz- oder Steinkohlentheer, den man durch Erhitzen daraus entwickelt und beim Dämpfen des Holzes, nachdem durch den Wasserdampf die Saftbestandtheile entfernt sind, in den

Kasten leitet, so dass er die Poren des Holzes durchdringt und dasselbe mit den flüchtigeren Theerbestandtheilen imprägnirt wird. Moll hat in gleicher Art das erste, vorzüglich aus Eupion und Kreosot bestehende Destillat von Holztheer empfohlen; nach Bethell wird aus dem in einem geschlossenen Behälter befindlichen Holz die Luft ausgepumpt und dann die conservirende Substanz, wie Theeröl, Holzsäure, holzsaures Eisen etc. im flüssigen Zustande hineingepresst. Nach letzterem Verfahren zubereitete Schwellen haben auf mehreren englischen Eisenbahnen Anwendung gefunden und sich dabei gut bewährt. Die hauptsächlichsten Salze, welche zur Conservation des Holzes anempfohlen sind, und mit deren wässeriger Lösung das Holz entweder nur durch Bestreichen, oder, wie meist geschieht, durch längere Zeit dauerndes Einlegen, — wobei jedoch in beiden Fällen, weil die Flüssigkeit das Innere der Holzmasse nicht vollständig durchdringt, der Zweck meist nur unvollkommen erreicht wird, — oder durch Hineinpressen mittelst des Luftdrucks oder einer besonderen Druckvorrichtung, nachdem es zuvor durch Auspumpen von seinem Luftgehalt befreit wurde, oder endlich durch hydrostatischen Druck und Saftverdrängung nach der schon angeführten Methode von Boucherie, imprägnirt wird, sind folgende: Kochsalz, oder statt seiner Salzsoole oder Meerwasser, die dann aber nicht blofs durch das Kochsalz, sondern zugleich durch ihren Gehalt an Chlorcalcium, Chlormagnesium etc. wirksam sind. Ueber die Wirksamkeit des Kochsalzes zur Conservirung des Holzes liegen verschiedene günstige Erfahrungen vor, auch spricht dafür schon die lange Dauer des Holzwerks in den Schächten der Salzbergwerke, der Soolkästen etc. Chlorcalcium, von Boucherie empfohlen. Chlorcalcium und Eisenvitriol, in solcher Art angewendet, dass die Lösungen dieser Salze nach einander in das Holz gepresst werden, so dass sie sich in den Poren desselben gegenseitig zersetzen (Payne). Ueber dieses Verfahren liegen zum Theil günstige Erfahrungen vor. Alaun, meist in Vermischung mit anderen, z. B. mit Eisensalzen. Eisensalze, wie Eisenvitriol, holzsaures Eisen etc. Sie üben erfahrungsmäfsig auf das Holz eine kräftige conservirende Wirkung aus, und namentlich scheint das holzsaure Eisen ein sehr wirksames Conservationsmittel zu seyn. Ihre Wirksamkeit lässt sich theilweise dadurch erklären, dass sie im Innern des Holzes durch Ausscheidung von basischem Oxydsalz, und durch Verbindung mit Gerbsäure, Farbstoffen etc. unlösliche, die Faser einhüllende Verbindungen bilden. Nach einem Vorschlag von Payne soll zu diesem Zweck nach dem Imprägniren mit dem Eisensalz noch eine gerbstoffhaltige Flüssigkeit in das Holz eingepresst werden. Später hat derselbe empfohlen, das Holz zuerst mit Schwefelbaryum oder oder Schwefelcalcium, und dann mit Eisenvitriol zu imprägniren, so dass im Innern des Holzes Schwefeleisen und zugleich schwefelsaurer Bayt und schwefelsaurer Kalk ausgeschieden wird. Dieses Verfahren, welches bei mehreren grofsen Gebäuden Londons in Anwendung gekommen ist, hat aufser der Verwahrung gegen Fäulniss noch den Zweck, das Holz weniger brennbar zu machen, so dass es bei Feuersbrünsten die Gluth nicht so leicht fortpflanzt, was auch in befriedigendem Maafse dadurch erreicht zu seyn scheint. Denselben Zweck verfolgten Buchner und v. Eichthal durch Imprägniren des Holzes mit Eisenvitriol und dann mit einer Lösung von Wasserglas (kieselsaurem Kali), wodurch die Poren des Holzes mit kieselsaurem Eisenoxy-

dul ausgefüllt werden. (Mineralisirtes, petreficirtes, metallisirtes, incrustirtes Holz, welche Benennungen indess mit grofser Willkür für mit irgend einer unorganischen Substanz imprägnirte Hölzer überhaupt gebraucht werden.) Ransome u. A. suchten dasselbe durch Imprägniren mit Wasserglas und darauf folgende Tränkung mit einer Säure zu erreichen. Chlorzink, von Burnett zur Tränkung des Holzes empfohlen, und bereits mehrfach im Grofsen angewendet, hat sich nach den gemachten Erfahrungen als vorzüglich wirksam bewährt. Kupfersalze, wie Kupfervitriol, Grünspan etc. (Margary), oder eine Mischung von Kupfer- und Eisenvitriol (Earle). Letzteres Mittel wurde von der amerikanischen Marineverwaltung adoptirt, und soll sich sehr wirksam zeigen. Quecksilberchlorid, zuerst von Knowles und Davy, später von dem Engländer Kyan empfohlen, nach welchem das Imprägniren des Holzes mit demselben auch Kyanisiren genannt wird. Dieses Salz hat unter den verschiedenen Conservationsmitteln bis jetzt wohl die allgemeinste Anwendung gefunden. Das Holz wird mit der Lösung desselben, die auf 1 Thl. Salz 50,80 bis 130 Thle. Wasser enthält, meist durch Einlegen, welches je nach der Dicke des Holzes kürzere oder längere Zeit dauern muss, besser aber durch Einpressen, imprägnirt, bei welcher Arbeit wegen der Giftigkeit dieses Salzes natürlich die gröfste Vorsicht nöthig ist. In der Mehrzahl der Fälle hat es sich als vorzüglich wirksam gezeigt, es liegen jedoch auch Fälle vor, wo dies nicht der Fall war, sondern damit getränktes Holzwerk, z. B. Eisenbahnschwellen, dennoch in einigen Jahren der Fäulniss unterlag. Seine Wirksamkeit beruht hauptsächlich darauf, dass es mit den stickstoffhaltigen eiweifsartigen Saftbestandtheilen unlösliche, der Fäulniss widerstehende Verbindungen bildet, zum Theil wohl auch darauf, dass es an gewisse organische Holzbestandtheile Chlor abgiebt, und diese dadurch in andere Verbindungen überführt, während es selbst zu Quecksilberchlorür reducirt wird, welches allmälig als weifse Auswitterung zum Theil an der Oberfläche des Holzes erscheint. Das kyanisirte Holz enthält daher, wenigstens nachdem es einige Zeit gelegen hat, wohl wenig oder gar kein unverändertes Chlorid mehr, sondern statt dessen unlösliche Quecksilberverbindungen. Die Befürchtung, dass mittelst solchen Holzes durch Verflüchtigung von Quecksilberchlorid nachtheilige Wirkungen auf die Gesundheit entstehen könnten, welche bei der geringen Flüchtigkeit dieses Salzes schon an sich ziemlich unbegründet erscheint, verliert dadurch noch mehr an Bedeutung. Man hat übrigens empfohlen, das kyanisirte Holz, nachdem es einige Zeit gelegen hat, durch Auslaugen mit Wasser von dem noch darin enthaltenen unveränderten Chlorid zu befreien.

Schn.

Holzäther s. Methyloxyd.

Holzalkohol s. Holzgeist

Holzasbest s. Bergholz.

Holzasche s. Holz, Pottasche u Asche, Pflanzen-.

Holzessig, Holzsäure, *acidum pyrolignosum*, *acide pyroligneux*, *pyrolignous acid.* Mit diesem Namen bezeichnet man die

wässerige saure Flüssigkeit, welche bei der trockenen Destillation des Holzes mit übergeht, und im Grofsen fabrikmäfsig dargestellt wird. Sie enthält als Hauptbestandtheile Wasser und Essigsäure, und verdankt hauptsächlich der letzteren ihre technische Benutzung; in geringerer Menge enthält sie aufserdem noch verschiedene andere durch die Zersetzung des Holzes gebildete Producte (vergl. d. Art. trockene Destillation, Bd. II. S. 559). So wie sie, mit diesen Stoffen beladen, durch Destillation des Holzes gewonnen wird, führt sie den Namen roher Holzessig; durch nochmalige Destillation oder durch andere Mittel in verschiedenem Grade davon befreit, wird sie gereinigter Holzessig genannt.

Die Darstellung des rohen Holzessigs besteht immer wesentlich darin, dass man Holz in einem geeigneten Apparate bei Abschluss oder bei unvollkommenem Zutritt der Luft einer allmälig bis zum Glühen gesteigerten Hitze aussetzt, dass man die dabei entweichenden condensirbaren Zersetzungsproducte, Holzessig und Theer, durch Abkühlung verdichtet, und dann, nachdem beide sich in der Ruhe von einander gesondert haben, den Holzessig mechanisch von dem Theer abscheidet. Die Ausführung einer solchen Operation geschieht in verschiedener Weise, je nachdem die Gewinnung der flüchtigen Producte, oder die Gewinnung der zurückbleibenden Holzkohle der Zweck derselben ist. Im letzteren Fall, bei der eigentlichen Holzverkohlung, wohin namentlich die Verkohlung des Holzes in Meilern und Haufen gehört, lässt man die flüchtigen Producte oft ganz unbenutzt entweichen, theils, weil eine Bedingung zu ihrer reichlichen Gewinnung, vollkommner Ausschluss des Luftzutritts, nicht erfüllt ist, vielmehr es im Princip des gewöhnlichen Verfahrens der Holzverkohlung liegt, einen Theil der flüchtigen Producte zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen, und dadurch die Wärme zur Verkohlung des noch unzersetzten Holzes zu erzeugen; theils weil die Verdichtung und Aufsammlung der unverbrannt entweichenden Zerzetzungsproducte praktische Schwierigkeiten hat und leicht auf den Betrieb der Holzverkohlung und die Beschaffenheit der erzielten Kohle in ungünstiger Weise einwirkt; theils auch, weil an manchen Orten, wo die Verkohlung ausgeführt wird, Holzessig und Theer nur geringe Verwendung finden und daher gar nicht oder nur zu geringem Preise verwerthbar sind. Wo man bei der Holzverkohlung die flüchtigen Producte aufsammelt, bilden dieselben doch fast immer ein verhältnissmäfsig geringfügiges Nebenproduct, und da hier die Gewinnung der Holzkohle immer die Hauptsache ist, so wird hinsichtlich der Mittel und Vorrichtungen, die bei derselben zum Behufe der Aufsammlung der flüchtigen Producte vorgeschlagen oder in Ausführung gebracht sind, auf den Art. Kohle verwiesen. Hier soll nur das Verfahren beschrieben werden, welches in dem Fall, wo die trockene Destillation des Holzes speciell zur Gewinnung von Holzessig ausgeführt wird, zur Anwendung kommt. In der Hauptsache besteht dasselbe immer darin, dass man das Holz in einer eisernen Retorte bis zum Glühen erhitzt, die flüchtigen Producte durch ein Rohr daraus ableitet und in einer Vorlage verdichtet. Da für solche Retorten, um auch den Kern der Holzmasse zum Glühen zu bringen, bei der geringen Wärme-Leitungsfähigkeit des Holzes nur geringe Dimensionen zulässig sind, so wird die Holzkohle hierbei nur in geringerer Menge gewonnen, und hierin, so wie in dem Umstande, dass an dem Orte, wo die Holzessigfabrik sich befindet, zu ergiebiger Be-

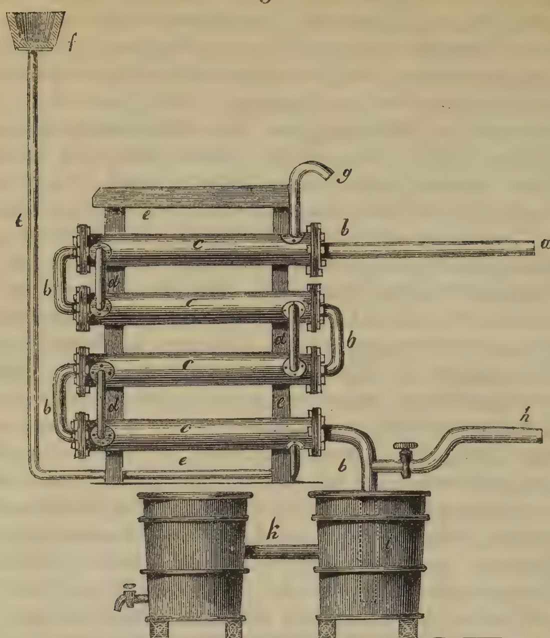
nutzung und Verwerthung der Holzkohle oft keine Gelegenheit ist, liegt es, dass dieselbe hierbei nur mehr als Nebenproduct auftritt.

Die Retorten, welche in den Fabriken zur Destillation des Holzes benutzt werden, sind theils über der Feuerung fest eingemauert, theils beweglich, d. h. so angebracht, dass sie aus der Feuerung herausgehoben werden können. Bei ersteren ist man genöthigt, entweder nach beendeter Operation jedesmal die Retorte sammt ihrem Inhalt so weit sich abkühlen zu lassen, dass die Kohlen nicht mehr glimmen und ohne Gefahr des Verbrennens herausgezogen werden können, welches Verfahren aber aufser der jedesmaligen Unterbrechung der Operation den wesentlichen Nachtheil hat, dass auch das die Feuerung und die Retorte umgebende Mauerwerk sich abkühlt, und daher das zur Erhitzung desselben erforderliche Wärmequantum grofsentheils verloren geht; oder einen verschliefsbaren Behälter oder ein anderes Mittel, wie Kohlenlösche etc., bereit zu halten, um die Kohlen glühend aus den Retorten ziehen und sie, vor Luftzutritt geschützt, erkalten lassen zu können. Die beweglichen Retorten werden dagegen nach beendeter Destillation aus der Feuerung herausgehoben, eine zweite mit Holz beschickte an ihre Stelle gebracht, und mit derselben die Destillation sogleich fortgesetzt, so dass die im Mauerwerk angesammelte Wärme nicht verloren geht; die erste Retorte hat inzwischen Zeit, sich abzukühlen, worauf sie von den Kohlen entleert und wieder mit Holz besetzt wird, um dann nach abermaliger Beendigung der Destillation gegen die zweite Retorte ausgetauscht zu werden u. s. w. Die Retorten der ersteren Art sind theils aus gusseisernen Platten zusammengefügte Kasten, um welche der Feuerkanal spiralförmig herumläuft, und von deren oberem Ende seitwärts ein Rohr zum Condensator führt, theils, wie z. B. in manchen englischen Fabriken, gusseiserne Cylinder. Letztere haben 3 bis 4 Fufs Durchmesser und 6 bis 8 Fufs Länge, und sind, nach Art der Gasretorten, horizontal über einer Feuerung eingemauert, so dass die Feuerluft sie frei umspielen kann. Am vorderen offnen Ende werden sie mit gespaltenem Holz voll gesetzt, dann die Mündung durch eine eiserne mit Lehm verkittete Scheibe geschlossen, und die Destillation begonnen, wobei die Retorte zuletzt in volles Glühen kommt. Das andere ebenfalls aus dem Mauerwerk hervorstehende Ende ist durch eine eiserne Scheibe geschlossen, von deren Mitte ein eisernes Rohr ausgeht, welches die Theer- und Holzessig-Dämpfe dem Verdichtungsapparat zuführt. Die beweglichen Retorten, welche in Frankreich und Deutschland mehr in Anwendung sind, sind stehende Cylinder von z. B. 3 bis 4 Fufs Durchmesser und 6 bis 8 Fufs Höhe, und bestehen aus zusammengenietetem starken Eisenblech. Um sie gegen die zerstörende Wirkung des Feuers einigermafsen zu schützen, werden sie aufsen mit Lehmschlempe bestrichen. Eine solche Retorte ist in einem gemauerten cylindrischen Ofen so aufgestellt, dass alle Theile ihrer Oberfläche möglichst gleichmäfsig der Hitze ausgesetzt sind, und sie zugleich leicht aus dem Ofen herausgehoben und in denselben eingesetzt werden kann. Zu ersterem Zweck ruht sie in dem Ofen auf der oberen ebenen Fläche eines Gewölbes, unter welchem die Feuerung sich befindet und durch welches der Boden der Retorte direct erhitzt wird. Die Feuerluft dringt durch mehrere ringsum an der Peripherie in diesem Gewölbe angebrachte Oeffnungen durch dasselbe hindurch und vertheilt sich oberhalb desselben in einen oder mehrere Kanäle, welche an der Innenwand des Ofens spiralförmig in die Höhe steigen.

Letztere hat von der Retortenwand nur einen geringen Abstand, und dieser Abstand und die Weite der Feuerkanäle wird an der Seite des Ofens, wo die Feuerluft aus demselben in die Esse tritt, zweckmäfsig etwas geringer genommen, wie an der gegenüberliegenden, so dass die Flamme, welche sich sonst vorzugsweise nach jener Seite hinziehen würde, sich möglichst gleichmäfsig in dem ringförmigen Raum um die Retorte ausbreitet. Der Ofen, dessen oberer Rand um 6 bis 12 Zoll höher liegt, wie die obere Fläche der Retorte, wird während der Operation mit einer eisernen Platte bedeckt. Die aus den Kanälen und dem ringförmigen Feuerraum austretende Feuerluft wird dadurch genöthigt, über der Retorte zusammenzuschlagen und dieselbe von oben zu erhitzen, worauf sie dann durch einen dicht unter dem oberen Rande in der Ofenwand angebrachten Seitenkanal in die Esse entweicht. Das Herausziehen der Retorte aus dem Ofen, so wie das Einsetzen in denselben geschieht, nachdem die Deckplatte des Ofens entfernt worden, mittelst eines in dem Arbeitslocal aufgestellten, um eine vertikale Achse drehbaren Krahns, von welchem Ketten mit Haken herabhängen, die in angemessener Weise an dem oberen Theile der Retorte eingehängt werden. Um die Retorte von Kohlen zu entleeren oder mit Holz zu beschicken, kann der eiserne Deckel abgenommen und mittelst Schrauben und Verstreichen der Fugen mit Lehm wieder dicht aufgesetzt werden. Zur Ableitung der erzeugten flüchtigen Producte ist in die Seitenwand der Retorte dicht unter dem Deckel ein kurzes seitwärts gehendes Rohr eingesetzt, welches durch einen entsprechenden Ausschnitt der Ofenwand hindurchgeht. Bei beginnender Destillation wird dieses Rohr durch eine über das Ende desselben geschobene und in das Ende der Kühlröhre eingesetzte Vorstofsröhre oder in anderer angemessener Art mit dem Verdichtungsapparat in Verbindung gesetzt. Letzterer hat in verschiedenen Fabriken eine verschiedene Einrichtung. Gewöhnlich geschieht die Abkühlung durch kaltes Wasser, und der Kühlapparat besteht dann entweder in einem geraden oder schlangenförmigen kupfernen Rohr, welches innerhalb eines Kühlfasses, eines mit kaltem Wasser angefüllten Behälters, angebracht ist, oder er hat die durch Fig. 115 (s. folgende Seite) dargestellte Einrichtung.

Das in einem Gestell *e* aufgestellte Kühlrohr *b*, in welches die aus der Retorte kommenden Dämpfe bei *a* einströmen, ist zickzackförmig gebogen und in den horizontalen oder wenig geneigten Theilen von weiteren gufseisernen Cylindern oder Mänteln *c* umgeben, in deren Enden es wasserdicht befestigt ist. Die einzelnen Mäntel stehen durch Zwischenröhren *d* mit einander in Verbindung. Die Mäntel sind mit kaltem Wasser angefüllt und vertreten die Stelle des Kühlfasses. Das warm gewordene Wasser wird in ihnen nach Bedarf durch kaltes ersetzt, welches durch das Rohr *l* von dem höher stehenden Behälter *f* aus in den untersten Mantel eintritt, während das erwärmte Wasser durch das Rohr *g* und dem obersten Mantel abfliefst. Das erwärmte Wasser ist demnach mit dem heifsesten Theil des Kühlrohrs, auf welchen es also am ersten noch abkühlend wirken kann, das neu hinzufliefsende Wasser dagegen mit dem kältesten Theile, auf den das warme Wasser nicht mehr abkühlend wirken könnte, in Berührung, und da aufserdem das hinzutretende Wasser sich möglichst wenig mit dem erwärmten Wasser mischt, vielmehr dasselbe vor sich her drückt, so ist dieser Apparat sehr geeignet, mit möglichst geringen Wassermengen eine berächtliche Ab-

Fig. 115.



kühlung zu bewirken. — Neben den condensirbaren flüchtigen Producten entwickelt sich bei der Destillation des Holzes eine beträchtliche Menge permanenter Gase; diese bestehen im Anfange hauptsächlich aus Kohlensäure, welcher sich alsbald ölbildendes Gas zugesellt; weiterhin, wenn die Hitze stärker wird, und dabei die glühende Kohle auf die sich bildende Kohlensäure einwirkt, und zugleich die Kohlenwasserstoff-Verbindungen sich durch die höhere Temperatur mehr und mehr zersetzen und wasserstoffreicher werden, bestehen sie hauptsächlich aus Kohlenoxydgas, Sumpfgas und Wasserstoffgas. Mit diesen genannten Gasen entweicht zugleich ein gewisser Theil der Theerdämpfe, indem die flüchtigsten Theile derselben sich der Verdichtung entziehen und gasförmig mit fortgehen, andere im verdichteten Zustande durch das Gas mit fortgerissen werden und dasselbe rauchig und trübe machen. Das Gemisch dieser Stoffe würde, wenn man es in die Luft ausströmen und unbenutzt entweichen lassen wollte, nicht nur die Fabrik und ihre Umgebung durch seinen Geruch belästigen, sondern es würde auch in den brennbaren Gemengtheilen desselben eine beträchtliche Menge Brennstoff verloren gehen. Man befolgt daher, von welcher Art auch der Kühlapparat seyn mag, in den Fabriken das Verfahren, diese Gasarten und Dämpfe in die Feuerung unter die Retorte zu leiten, wo sie zu Kohlensäure und Wasser, also zu geruchlosen Producten, verbrennen, und durch die dabei erzeugte Wärme in erheblichem Maaſse zur Heizung der Retorte beitragen, so dass in den späteren Perioden der Destillation wenig oder gar kein Brennstoff mehr nachgelegt wird. Die Abkühlung derselben in den Ofen geschieht durch das mit einem Hahn versehene Rohr *h*, welches dicht über der Stelle, wo die condensirte Flüssigkeit aus dem Kühlrohr

abfliefst, von demselben ausgeht. Damit das Gasgemenge durch dieses Rohr, und nicht aus der Mündung des Kühlrohrs austritt, muss letztere innerhalb der ersten Vorlage *i* sich beständig unter dem Niveau der Flüssigkeit befinden. Diese Vorlage steht zu diesem Zweck durch ein höher liegendes Seitenrohr *k* mit der zweiten Vorlage in Verbindung, so dass die Flüssigkeit nur durch dieses Seitenrohr abfliefsen kann und deshalb in der ersten Vorlage ihr Niveau constant beibehält. Der Theer lagert sich wegen seines gröfseren specifischen Gewichts zu Boden, und sammelt sich deshalb hauptsächlich in der ersten Vorlage an, während der Holzessig mit einer geringeren Menge noch darin schwimmenden Theers in die zweite Vorlage übergeht. Statt der hier angenommenen hölzernen Vorlagen hat man in gröfseren Fabriken zwei oder mehrere in die Erde eingelassene gemauerte Cisternen, von denen jede durch ein am oberen Ende befindliches Rohr mit der nächst folgenden in Verbindung steht. Bei dieser Anordnung sammelt sich der gröfste Theil des Theers in der ersteren Cisterne, während in den folgenden nur noch eine geringere Menge davon sich absetzt, und der Holzessig, von mechanisch darin schwimmendem Theer befreit, in die letzte Cisterne übergeht, von welcher aus er der weiteren Verwendung übergeben wird. Der Theer wird, wenn er sich in den Cisternen bis zu einer gewissen Höhe angesammelt hat, durch Pumpen, die bis auf den Boden derselben reichen, herausgeschafft.

Beim Betrieb einer solchen Holzdestillation lässt man zweckmäfsig im Anfang die Retorte aufser Verbindung mit dem Kühlrohr, bis das in dem Holz enthaltene Wasser gröfstentheils verdampft und ausgetrieben ist, und die Zersetzung des Holzes begonnen hat, was man an dem Geruch und der ganzen Beschaffenheit der aus dem Retortenrohr austretenden Dämpfe erkennt. Mit dem Wasserdampf ist dann auch der gröfste Theil der in der Retorte enthaltenen Luft ausgetrieben. Die Retorte wird nun durch die Vorstofsröhre mit dem Kühlrohr in Verbindung gesetzt, und die Destillation nimmt ihren Anfang; die Oeffnung des Rohrs *h*, um die Gase in den Ofen austreten und verbrennen zu lassen, darf indess nicht eher geschehen, als bis man sicher ist, dass der Apparat wenig oder gar keine Luft mehr enthält, weil sonst die Verbrennung sich in das Innere desselben fortpflanzen und eine gefährliche Explosion veranlassen könnte. Die Destillation wird nun ohne Unterbrechung fortgesetzt, bis der Retorteninhalt zuletzt ganz glühend ist und das Entweichen flüchtiger Producte aufhört, was man z. B. daran erkennt, dass an der Mündung des Rohrs *h* nur noch eine schwache Flamme sichtbar ist und das obere Ende des Kühlrohrs anfängt kalt zu werden. Sie dauert, nach Schubarth, wenn die Retorte $\frac{1}{2}$ Decastère oder nahezu $1\frac{1}{2}$ Klafter Holz fasst, etwa 8 Stunden, so dass also in 24 Stunden 3 Destillationen ausgeführt und $4\frac{1}{2}$ Klafter oder ein Haufen Holz abgetrieben werden können.

Die relativen Mengen der aus dem Holz entstehenden Producte sind hauptsächlich von der Art des angewandten Holzes abhängig. Nach Stoltze, welcher darüber viele Versuche angestellt hat, geben die verschiedenen Hölzer, gleichen Trockenheitsgrad vorausgesetzt, bei der Destillation nicht sehr verschiedene Mengen überdestillirte Flüssigkeit, aber diese hat einen sehr verschiedenen Gehalt an Essigsäure. Die meiste und stärkste Säure geben die harten Laubhölzer, namentlich Birken-, Buchen- und Eichenholz, die schwächste dagegen die harzreichen Nadelhölzer. Werden die Hölzer zuvor mit verschiedenen Flüssigkeiten

ausgelaugt und von Harz und anderen löslichen Stoffen befreit, so geben sie sämmtlich gleiche Mengen überdestillirte Flüssigkeit, nämlich 15 Loth von einem Pfund, aber diese hat gleichwohl einen sehr verschiedenen Säuregehalt. Das Stammholz giebt auch im Allgemeinen eine stärkere Säure, wie das Holz der jungen Zweige. Die nachfolgende Tabelle enthält einen Auszug der von Stoltze gefundenen Resultate:

100 Gewichtstheile der nachstehenden Hölzer, bis 30° R. getrocknet, geben:	Holzsäure.	Menge des KO,CO_2, in Granen, welche durch eine Unze der Holzsäure gesättigt wird.	Brenzliches Oel.	Kohlen.	Gasarten und nicht condensirte Dämpfe.
Birke, *Betula alba*	45,0	55	8,60	24,4	22,00
Buche, *Fagus sylvatica* . .	44,0	54	9,55	24,6	21,85
Traubeneiche, *Quercus Robur*	43,0	50	9,06	26,2	21,74
Esche, *Fraxinus excelsior* . .	46,8	44	8,80	22,1	22,30
Weiſse Pappel, *Populus alba*	45,8	39	8,05	23,4	22,75
Ahlkirsche, *Prunus Padus* .	43,7	37	10,35	21,6	24,30
Wachholder, *Juniperus communis*	45,8	29	10,73	22,7	20,77
Tanne, *Pinus Abies* . . .	41,2	29	13,70	21,2	23,90
Fichte, *Pinus sylvestris* . .	42,4	28	11,80	21,5	24,30

Den Quantitäten von 28 und 55 Gran kohlensauren Kali's auf 1 Unze Holzessig, welche hiernach die Extreme für das Sättigungsvermögen desselben bilden, entsprechen beziehungsweise 4,3 und 8,44 Proc. wasserfreie Essigsäure. Der Gehalt des rohen Holzessigs an letzterer wird demnach in der Regel zwischen diesen Zahlen liegen, oder, da man meist harte Hölzer anwendet, und der Mangel so vollständiger Austrocknung dadurch, dass man das hygroskopische Wasser des Holzes zu Anfang der Destillation gröſstentheils entweichen lässt, mehr oder weniger compensirt wird, der letzteren Zahl näher kommen. Unter Voraussetzung der letzteren Zahl giebt z. B. das Birkenholz bei der trockenen Destillation 3,798 Proc. seines Gewichts wasserfreie Essigsäure. Die Mengen-Verhältnisse der Zersetzungsproducte werden indess noch durch einen andern Umstand bedingt, nämlich durch den langsameren oder rascheren Gang der Destillation. Die Erfahrung hat in dieser Beziehung (durch die Versuche von Stoltze, Winkler und Karsten) gelehrt, dass die Menge der flüchtigen kohlenstoffhaltigen Producte, also des Holzessigs und des Theers, weit gröſser ist, wenn das Holz möglichst rasch den vollen Hitzgrad erhält, als wenn es langsam und allmälig zum Glühen gelangt, dass nämlich in dem letzteren Fall der entweichende Wasserstoff und Sauerstoff weniger Kohlenstoff zu flüchtigen Verbindungen disponiren, sondern in gröſserer Menge unter sich zu Wasser zusammentreten, daher denn auch die Menge der rückständigen Kohle weit gröſser, und für die Holzverkohlung ein langsamer Gang der Operation am angemessensten ist. Nach vorhandenen Angaben gewinnt man im Groſsen, wenn das Holz auf beschriebene Art destillirt wird, von 100 Ctr. Holz (welches nicht näher bezeichnet ist) $25\frac{9}{16}$ Ctr. Kohlen, 59 Ctr. oder 2400 Quart Holzessig von 1,027 spec. Gew. und 9 Ctr. Theer.

Der rohe Holzessig ist eine dunkelbraune klare Flüssigkeit von säuerlich theer- und rauchartigem Geruch und entsprechendem Geschmack.

Er enthält aufser Wasser, Essigsäure, einer geringen Menge essigsauren Ammoniaks und vielleicht noch anderen aus dem Holz gebildeten sauren oder basischen Stoffen Holzgeist und essigsaures Methyloxyd, Pyroxanthin, hauptsächlich aber, als Materien, denen er seine charakteristische Beschaffenheit verdankt, eine gewisse Menge der eigentlichen Theerbestandtheile, nämlich sogenanntes Brandharz, Brandextract und Brandöle. Einem dieser letzteren, dem Kreosot, welches z. B. im Holzessig aus Buchenholz zu $1\frac{1}{2}$ Prc. enthalten seyn soll, verdankt er die Eigenschaft, organische Stoffe zu conserviren und in ausgezeichnetem Maafse vor Fäulniss zu schützen. Fleisch, mit Holzessig bestrichen, trocknet indess zu einer zähen und harten Masse aus, die kaum noch geniefsbar ist, weshalb die Anwendung des Holzessigs zu diesem Zweck wenig Eingang gefunden hat. Es ist indess zu vermuthen, dass diese ungünstige Wirkung hauptsächlich in der zu grofsen Concentration des Holzessigs seinen Grund hat, und dass man bei angemessener Verdünnung desselben mit Wasser das Fleisch in einem vollkommen geniefsbaren Zustand erhalten und dadurch das Räuchern ersetzen kann. Mehr Anwendung findet diese Eigenschaft des Holzessigs, um Holzwerk etc. vor Fäulniss zu schützen, indem man es mit Holzessig für sich, oder nachdem man ihn mit einer Basis gesättigt hat, bestreicht. Am wirksamsten dürfte dazu wohl das holzessigsaure Eisen seyn. Auch in der Medicin, um von gewissen Wunden, namentlich Krebsschäden, die Fäulniss abzuhalten, wird diese Eigenschaft des Holzessigs benutzt. Der bei Weitem gröfsere Theil des Holzessigs dient indess, theils um verschiedene essigsaure Salze, die in der Färberei und beim Zeugdruck in grofser Menge verbraucht werden, und dazu schon im mehr oder weniger unreinen Zustande brauchbar sind, daraus anzufertigen, theils zur Darstellung reiner concentrirter Essigsäure oder essigsaurer Salze, oder endlich eines zum Gebrauch an Speisen geeigneten Essigs, welche letztere Verwendung indess wegen der beträchtlichen mit der gänzlichen Entfernung der brenzlichen Stoffe verbundenen Kosten nur in den Ländern, wo, wie z. B. in Grofsbritannien, die Essigerzeugung aus Alkohol wegen hoher Steuer sehr kostspielig wird, mit ökonomischem Vortheil auszuführen ist. Die unreinen essigsauren Salze, zu denen der Holzessig verarbeitet wird, sind hauptsächlich essigsaures Eisenoxydul und essigsaure Thonerde (Eisen- und Alaunbeize, s. d. Art.), welche beide gewöhnlich nur im aufgelösten Zustande angefertigt und verkauft werden. Zu ihrer Bereitung wird der rohe Holzessig am besten vorher nochmals destillirt und dadurch von dem gröfsten Theil der brenzlichen Stoffe befreit. Das essigsaure Eisenoxydul entsteht dann dadurch, dass man Eisenspähne, Nägel etc. in die Säure legt, und damit in Berührung lässt, bis sie sich unter Wasserstoffentwickelung mit Eisenoxydul gesättigt hat. Das ungelöste Eisen kann von den Theerstoffen, welche sich darauf niederschlagen und die Einwirkung der Säure verhindern, durch Ausglühen wieder befreit werden. Die essigsaure Thonbeize wird theils in den Holzessigfabriken selbst, theils in den Färbereien und Druckereien dargestellt. In den ersteren bereitet man zu diesem Zweck meistens ein unreines essigsaures Bleioxyd, oft auch essigsauren Kalk, welche Salze dann mit Alaun oder schwefelsaurer Thonerde niedergeschlagen werden, worauf man die Lösung von dem Bodensatz decantirt. Das essigsaure Bleioxyd wird durch Auflösen von Bleioxyd in einmal umdestillirtem Holzessig dargestellt, worauf man die Flüssigkeit abdampft, bis sie, durch Bindung des noch vorhan-

denen Wassers als Krystallwasser, beim Erkalten zu einer schwarzbraunen unkrystallinisch aussehenden und theerartig riechenden Masse erstarrt. Auch in reinerer krystallisirter Form, als Bleizucker, wird dieses Salz in grofser Menge aus Holzessig dargestellt, derselbe muss indess zu diesem Zweck schon ziemlich rein und von Brandöl befreit seyn, weil sonst das Salz nicht zum Krystallisiren zu bringen ist, sondern nur schwammartige Efflorescenzen bildet. Nach Colin kann man in einem solchen Fall, wenn der Gehalt an Brandöl nicht zu grofs ist, die Krystallisation dadurch bewirken, dass man die Lösung mit geringem Zusatz von Salpetersäure zum Kochen erhitzt, die dadurch ausgeschiedene braune Materie absondert, und die Flüssigkeit, welche nun eine rothe Farbe angenommen hat, mit Kohlenpulver behandelt, worauf sie durch Abdampfen ausgebildete Krystalle von Bleizucker giebt. Der essigsaure Kalk wird durch Sättigen des Holzessigs mit Kalkhydrat oder Kreide dargestellt, und fällt deshalb verhältnissmäfsig rein aus, weil bei der Sättigung ein grofser Theil der Theerbestandtheile in Verbindung mit Kalk sich unlöslich ausscheidet und entfernt wird, worauf man die Lösung, nachdem sie sich geklärt hat, klar abzieht und, insofern sie nicht mit Alaun gefällt werden soll, zur Trockne verdampft. In gewissen Fabriken wird aus dem so bereiteten Kalksalz, nachdem es auf eisernen Platten ganz ausgetrocknet worden, die Säure durch Zusatz von mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnter Schwefelsäure abdestillirt, und in diesem Zustande zur Darstellung von krystallisirtem Bleizucker verwendet.

Unter den Mitteln, den Holzessig weiter zu reinigen, ist das einfachste die Destillation, welche gewöhnlich aus einer kupfernen Destillirblase mit kupfernem Kühlapparat vorgenommen wird. Im Anfange geht dabei eine durch Pyroxanthin gelb gefärbte Flüssigkeit (roher Holzspiritus) über, welche aus Wasser, Holzgeist, essigsaurem Methyloxyd, Xylit etc. besteht, und meist für sich genommen wird. Später wird das Destillat immer reicher an Essigsäure. Bei vorsichtiger langsamer Erhitzung werden, nach Stoltze, die ersten $\frac{7}{8}$ des Destillats vollkommen farblos erhalten; darauf folgt $\frac{1}{16}$ sehr starke, aber gelb oder braun gefärbte Säure, und der Rückstand besteht aus Brandharz und Brandextract, welche schon theilweise verkohlt sind. Die überdestillirte farblose Säure hat noch einen sehr starken brenzlichen Geruch und Geschmack; an der Luft färbt sie sich allmälig wieder gelb, indem die brenzlichen Stoffe sich oxydiren und verändern. Eine solche gelb gewordene Säure wird durch nochmalige Destillation wieder farblos, hat aber ihren unangenehmen Geruch und Geschmack in ziemlich unvermindertem Grade beibehalten, und durch blofse wiederholte Destillation kann der Holzessig überhaupt nicht davon befreit werden.

Die bekannten Methoden, dem Holzessig die letzten Antheile der brenzlichen Stoffe zu entziehen, führen sämmtlich nur schwer und unvollständig zum Ziel. Sie zerfallen in zwei Abtheilungen, je nachdem die Reinigung des Holzessigs ohne Sättigung mit einer Basis geschieht, oder derselbe in ein essigsaures Salz verwandelt, und daraus durch eine stärkere Säure die Essigsäure wieder abgeschieden wird. Zu der ersteren Abtheilung gehören die von Stoltze gemachten Vorschläge, nach denen der Holzessig zunächst zur Trockne abdestillirt, und dann in dem Destillat der Rest der brenzlichen Stoffe durch Behandlung mit oxydirenden Materien zerstört wird. Stoltze giebt dazu namentlich folgende drei Vorschriften; 1) Zu einem Oxhoft destillirter Säure werden 12 Pfund

feingepulverter Braunstein gemengt, und dieses Gemenge 12 Stunden lang einer Temperatur von etwa 90° ausgesetzt. Darauf werden 90 Pfund gut gebrannte, zerstoſsene Holzkohle zugefügt und das Gemenge noch 12 Stunden lang bei derselben Temperatur gehalten. Der brenzliche Geruch der Flüssigkeit ist dann gröſstentheils verschwunden, und sie wird nun bis zur Trockne abdestillirt. Ein Theil der Essigsäure bleibt dabei als essigsaures Manganoxydul in Rückstand. 2) Statt dessen werden zu derselben Menge destillirter Säure entweder bloſs 12 Pfund Schwefelsäure oder besser 7½ Pfund Braunstein und 11 Pfund Schwefelsäure genommen, und dann auf gleiche Weise wie in 1) verfahren. Der brenzliche Geruch verschwindet hier noch schneller und die Säure kann daher eher abdestillirt werden. 3) Zu einem Oxhoft destillirter Säure werden 9 Pfund Kochsalz, 3½ Pfund Braunstein und 5½ Pfund Schwefelsäure genommen und im Uebrigen auf dieselbe Art verfahren. Die von einem dieser Gemische abdestillirte Säure ist farblos, hat aber immer noch einen schwachen brenzlichen Geruch. Sie muss daher noch 12 Stunden lang mit ⅕ ihres Gewichts gepulverter Holzkohle hingestellt und digerirt werden. Die mit Zusatz von Schwefelsäure gereinigte Säure enthält auſserdem schweflige Säure, weshalb mit dem Kohlenpulver zugleich Braunstein zugesetzt wird, von welchem man die Säure nachher abdestillirt. Hat sie dann noch einen fremden Geruch, so wird sie nochmals mit ⅛ Holzkohle umdestillirt. Stoltze giebt an, nach diesen Methoden aus Holzessig ganz reine Essigsäure erhalten zu haben, es scheint jedoch nicht, dass sie für die Ausführung im Groſsen irgendwo Eingang gefunden haben. — Nach einer andern, dieser Abtheilung angehörenden, und von Pasch angegebenen Methode, über deren fabrikmäſsige Ausführung dem Verf. indess auch nichts Näheres bekannt geworden ist, wird der Holzessig zuerst destillirt und dabei zugleich nach einem geheim gehaltenen Verfahren von einem Theil seines Wassers befreit. Dann filtrirt man ihn durch ein Dumont'sches Filter, welches mit gut ausgeglühter, vor der Anwendung schon mit gereinigtem Essig durchtränkter Birkenholzkohle angefüllt ist. Der durchfiltrirte Essig, welcher von brenzlichem Geruch noch nicht frei ist, wird hierauf mit etwas Knochenkohle, die vorher mit Salzsäure ausgezogen wurde, behandelt, und dann nochmals filtrirt, worauf er im Wesentlichen rein seyn soll. Durch ein als Geheimniss bewahrtes Mittel wird er indess auſserdem noch von einer Substanz befreit, durch welche hineingelegte Zwiebeln, Fleisch und andere Nahrungsmittel eine anfänglich rothe und dann braune Farbe erhalten.

Das in den Fabriken zur Gewinnung reiner Essigsäure aus Holzessig gewöhnlich und in groſsem Maaſsstabe angewendete Verfahren gehört der zweiten Abtheilung an und wurde der Hauptsache nach von Mollerat zuerst angegeben. Es besteht wesentlich darin, dass man aus dem Holzessig zunächst durch Sättigung mit Kalk und Fällen der Lösung mit Glaubersalz essigsaures Natron herstellt, dass man dieses Salz durch Krystallisation reinigt, und dann im trockenen Zustande so weit erhitzt, dass es selbst noch nicht zersetzt wird, die beigemengten brenzlichen Stoffe aber verkohlt und dadurch unlöslich werden, worauf man das reine Salz durch Auslaugen aus der Kohle auszieht und daraus die Essigsäure wieder ausscheidet. Der Holzessig wird zu diesem Zweck, theils mit, theils ohne vorausgegangene Destillation, in einen groſsen Kessel oder Behälter gebracht, und in der Wärme und unter Umrühren

mit kohlensaurem Kalk oder Kalkhydrat gesättigt. Bei Anwendung von kohlensaurem Kalk werden die letzten Antheile der Säure durch Hinzufügung von Kalkhydrat neutralisirt. Während der Sättigung wird ein Theil der brenzlichen Stoffe in Verbindung mit Kalk als braune Masse ausgeschieden, die sich zum Theil auf die Oberfläche begiebt und abgeschöpft wird. Die neutralisirte Flüssigkeit lässt man ruhig stehen, bis sich der überschüssige Kalk abgesetzt hat, zieht sie dann klar ab, und verdampft sie in einem Kessel bis zu 15^{0} B. Sie wird hierauf mit einer concentrirten Lösung von Glaubersalz in Wasser vermischt und damit tüchtig umgerührt, wobei schwefelsaurer Kalk als dicker Niederschlag sich ausscheidet und essigsaures Natron gelöst bleibt. Wenn diese Zersetzung vollständig stattfände und überhaupt hierbei kein anderer Umstand zu berücksichtigen wäre, so würde man die von dem Glaubersalz erforderliche Menge aus der Quantität und dem Säuregehalt des angewandten Holzessigs berechnen können. Versuche haben indess gezeigt, dass der essigsaure Kalk durch Glaubersalz nicht vollständig zersetzt wird, sondern dass ein Theil desselben, selbst wenn überschüssiges Glaubersalz in der Flüssigkeit vorhanden ist, unzersetzt bleibt, eine Erscheinung, die vielleicht in der Bildung eines Doppelsalzes ihren Grund hat. Aufserdem soll ein Theil des schwefelsauren Natrons sich in Verbindung mit schwefelsaurem Kalk als schwerlösliches oder unlösliches Doppelsalz niederschlagen. Die Menge des Glaubersalzes lässt sich daher nicht durch Rechnung finden, sondern wird am besten durch einen im Kleinen angestellten Versuch bestimmt, indem man einem bestimmten Maafs der Kalklösung so lange Glaubersalz-Auflösung hinzufügt, als dadurch noch, wenn auch erst nach einiger Zeit, ein Niederschlag entsteht, das Volumen der verbrauchten Auflösung bestimmt und darnach die für die ganze Kalklösung nöthige Menge berechnet. Der durch Glaubersalz nicht zersetzbare Antheil des essigsauren Kalks kann zuletzt durch Soda zersetzt und dadurch die ganze Essigsäure in Natronsalz übergeführt werden. Nachdem der Gyps sich möglichst ausgeschieden und sich vollständig abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit klar davon abgezogen, der Bodensatz wieder mit etwas Wasser angerührt, und dieses nach dem Absetzen ebenfalls abgezogen und mit der ersteren Flüssigkeit vereinigt. Die ganze Lösung von essigsaurem Natron wird hierauf in flachen Pfannen abgedampft, wobei sich noch Brandharz in grofser Menge auf der Oberfläche ausscheidet, welches beständig abgeschäumt wird. Das Abdampfen wird, je nach der Jahreszeit, bis zu dem specif. Gew. 1,225 oder 1,23 fortgesetzt. Die Flüssigkeit bleibt hierauf noch kurze Zeit in der Pfanne, damit der durch das Verdampfen etwa ausgeschiedene Gyps sich absetzt, und wird hierauf in Fässer abgezogen, in welchen das essigsaure Natron innerhalb einiger Tage in grofsen, gut ausgebildeten, aber stark gefärbten Krystallen anschiefst. Die Mutterlauge wird wiederholt abgedampft und dadurch noch mehr von dem krystallisirten Salz gewonnen. Zuletzt bleibt eine Flüssigkeit übrig, die keine Krystalle mehr giebt und eine schwarzbraune Farbe hat. Sie kann zur Trockne abgedampft und der Rückstand durch Glühen in kohlensaures Natron verwandelt und so verwerthet werden. Die gewonnenen Krystalle werden noch ein oder einige Male umkrystallisirt, bis sie für die nachfolgende Operation, das Schmelzen oder Rösten, hinreichend rein erscheinen. Diese wird gewöhnlich in einem halb kugelförmigen eisernen Kessel vorgenommen, welcher oft so grofs ist, dass darin 1000 Pfund essigsaures Natron auf

einmal behandelt werden können. Das in den erwärmten Kessel eingetragene Salz schmilzt zunächst in seinem Krystallwasser, verliert dann dasselbe allmälig uud wird dabei wieder fest. Die Hitze wird nun nach und nach verstärkt, wobei die brenzlichen Stoffe theils verflüchtigt, theils verkohlt oder durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werden, das essigsaure Natron aber so viel als möglich unzersetzt bleiben soll. Um diesen Erfolg zu erreichen, muss die Hitze nur langsam und allmälig und auch gegen das Ende der Operation nicht höher als auf etwa 260^0 gesteigert, und die Masse, die im Anfange fest ist, später aber, durch das Schmelzen des wasserfreien Salzes, wieder flüssig wird, dabei unausgesetzt mit eisernen Rechen umgerührt werden, damit alle ihre Theile möglichst gleichmäſsig die Einwirkung der Hitze erfahren und kein Theil lange mit der heiſsen Kesselwand in Berührung bleibt. Dies ist um so mehr nothwendig, als die Zersetzung, wenn sie erst einen Theil des Salzes ergriffen hat, mit Schnelligkeit um sich greift und dann leicht die ganze in Arbeit befindliche Portion zerstört. Ein kleiner Antheil des Salzes wird übrigens immer, auch bei richtig geleiteter Operation, zersetzt. Die Operation ist zu Ende, wenn das Salz ruhig wie Oel flieſst und nicht mehr aufschäumt, was bei einer Quantität von 1000 Pfund nach etwa 24 Stunden eintritt; man lässt es dann in dem Kessel oder in Formen, in welche es im noch flüssigen Zustande gegossen wird, erkalten und erstarren, worauf es eine schwarze Masse bildet. Diese wird endlich mit heiſsem Wasser ausgezogen, die Lösung durch Absetzen von der Kohle getrennt, zu welchem Zweck sie nicht über 15^0 B. stark seyn darf, und dann wieder krystallisiren gelassen. Ist das so erhaltene Salz noch nicht hinreichend farblos und rein, so wird es nochmals geschmolzen, wieder aufgelöst und krystallisiren gelassen.

Das essigsaure Natron wird theils als solches in den Handel gebracht, theils zur fabrikmäſsigen Darstellung der Essigsäure verwendet. Letztere besteht darin, dass man das krystallisirte Salz, welches 6 At. Wasser enthält, mit 1 At. oder 36 Proc. seines Gewichts Schwefelsäure von 1,85 specif. Gew. der Destillation unterwirft, wodurch eine Säure erhalten wird, die auf 1 At. wasserfreie Essigsäure 7 At. Wasser, oder in 100 Th. 44,7 Th. wasserfreie Säure (= 52,6 Th. Essigsäurehydrat) enthält. Nach Schubarth wird diese Destillation aus einer gusseisernen, 240 Quart fassenden, Blase mit kupfernem Helm und Kühlrohr vorgenommen. In die Blase werden 200 Pfund des Salzes geschüttet, der Helm aufgesetzt und lutirt, und dann durch eine mit Stöpsel versehene Oeffnung die nöthige Menge Schwefelsäure nach und nach in die Blase eingegossen, worauf die Essigsäure abdestillirt wird. Das in der Blase bleibende schwefelsaure Natron wird mit Hülfe von Brecheisen herausgebrochen. Die überdestillirte Säure enthält etwas Kupfer aufgelöst, und wird daher, namentlich die zu Speisen bestimmte, noch ein zweites Mal aus einer kupfernen Blase mit silbernem Helm und Kühlrohr umdestillirt, wobei man zugleich das Destillat portionenweise auffangen und dadurch eine Säure von verschiedener Stärke darstellen kann. Die so erhaltene Essigsäure hat immer noch einen gewissen Nachgeschmack, und einen unbedeutenden, jedoch bemerklichen Geruch nach Brandöl, der sich indess durch Behandlung mit einer geringen Menge Beinkohle ganz wegnehmen lässt, von welcher, wenn sie vorher mit Salzsäure ausgezogen war, die Säure nur abgegossen zu werden braucht. Sie ist dann, in gehörigem Maaſse mit Wasser verdünnt, zu allen Zwecken,

wozu Essig gebraucht wird, anwendbar, hat aber meist einen weniger angenehmen und schärfer sauren Geschmack, wie ein durch Gährung gewonnener Essig von gleichem Säuregehalt, was darin seinen Grund hat, dass der letztere meist noch andere organische Stoffe enthält, welche den sauren Geschmack milder machen. Der aus dem Holzessig bereitete Speiseessig wird daher, um ihn dem durch Gährung gewonnenen ähnlicher zu machen, meist mit gewissen Stoffen, z. B. Essigäther oder Wein, vermischt und ihm auſserdem durch gebrannten Zucker eine gelbliche Farbe ertheilt.

Statt des Natronsalzes wird auch oft der durch Sättigung des Holzessigs mit Kalk und Abdampfen zur Trockne dargestellte essigsaure Kalk geröstet, um dabei in gleicher Art, wie bei jenem, die brenzlichen Stoffe zu zerstören. Der essigsaure Kalk wird jedoch schon bei weit niedrigerer Temperatur zersetzt wie das Natronsalz, und die Zerstörung der brenzlichen Stoffe ist daher nicht zu erreichen, ohne zugleich einen beträchtlichen Theil desselben zu zersetzen, wodurch der Vortheil der gröſseren Wohlfeilheit des Kalksalzes wieder aufgehoben wird. Er lässt sich indess gewiss in den Fällen mit Vortheil anwenden, wo man nicht eine ganz reine Essigsäure, sondern nur eine solche, die zur Darstellung von Bleizucker und andern Salzen brauchbar ist, herstellen will, welcher Fall auch im Vorhergehenden bereits berührt wurde. *Schn.*

Holzfaser s. Pflanzenfaser.

Holzgeist, Holzspiritus, Holzalkohol, *esprit de bois, esprit pyro-xylique, pyroligneous spirit, pyroxyl-spirit.* Unter diesen Benennungen versteht man theils ein Gemenge verschiedener flüchtiger Producte, welche durch Zersetzung des Holzes in der Wärme gebildet werden, theils eins dieser Producte, welches den Hauptbestandtheil jenes Gemenges ausmacht, im reinen Zustande. Letzteres Product führt in der wissenschaftlichen Sprache den Namen Methyloxydhydrat, und wird unter diesem Namen abgehandelt werden, im vorliegenden Artikel ist dagegen bloſs von dem Gemenge jener flüchtigen Stoffe die Rede. Wenn das Holz, wie es im Groſsen zur Gewinnung des Holzessigs geschieht, der trockenen Destillation unterworfen wird, so verdichten sich die condensirbaren flüchtigen Producte zu zwei Flüssigkeiten, dem Holztheer und dem Holzessig, welche beide von sehr gemengter Natur sind, und hinsichtlich deren auf die betreffenden Artikel verwiesen wird. Der Holzessig wird, um ihn behufs Erzeugung von Essigsäure oder essigsauren Salzen zu reinigen, gewöhnlich zunächst der Destillation unterworfen, entweder für sich, in welchem Falle die Essigsäure selbst überdestillirt, oder nachdem man ihn vorher mit Kalk gesättigt hat, in welchem Falle die Gewinnung des Holzgeistes der einzige Zweck der Destillation ist. Das bei der Destillation zuerst übergehende, aus den flüchtigsten Beimengungen des Holzessigs bestehende, geistig und zugleich brenzlich riechende Destillat bildet das, was man rohen Holzgeist nennt. Es hat eine gelbe Farbe, die von aufgelöstem Pyroxanthin und zugleich von brenzlichen Stoffen herrührt und an der Luft allmälig dunkler wird, und ist ein Gemenge von mancherlei verschiedenen Stoffen, deren Natur zum Theil noch nicht genügend aufgeklärt ist und die auch in wechselnden Mengenverhältnissen darin vorzukommen scheinen. Die hauptsächlichsten Bestandtheile, welche man

darin unterschieden hat und hinsichtlich deren im Uebrigen auf die betr. Artikel verwiesen wird, sind, aufser Wasser, Essigsäure — welche jedoch in dem Falle, dass der Holzessig vor der Destillation mit Kalk gesättigt wurde, fehlt — und etwas Ammoniak, Methyloxydhydrat, essigsaures Methyloxyd (Reichenbach's Mesit), Aceton, Xylit (Lignon, Formosal s. Xylit) und Mesit von Weidmann und Schweizer, Pyroxanthin, brenzliche Oele u. a., und zwar sind von diesen das Methyloxydhydrat und das essigsaure Methyloxyd diejenigen, welche gewöhnlich in gröfster Menge vorzukommen scheinen und den Holzgeist hauptsächlich charakterisiren. Diese beiden, so wie die übrigen geistig riechenden Flüssigkeiten haben ein geringeres specif. Gewicht als Wasser, man kann daher, um den Zeitpunkt, bis zu welchem das Destillat für sich aufzufangen ist, zu bestimmen, das Aräometer anwenden, wobei indess zu bemerken ist, dass durch das Wasser, die Essigsäure und das essigsaure Ammoniak das specif. Gewicht vergröfsert wird, und man daher erst erfahrungsmäfsig feststellen muss, bei welchem specif. Gewichte das Destillat noch hinreichend viel von den geistigen Flüssigkeiten enthält, um es als Holzgeist ansehen und verwenden zu können. Nach Berzelius richtet man sich blofs nach dem geistigen Geruch und der gelben Farbe des Destillats und wechselt die Vorlage, wenn beide merklich abnehmen. Im Allgemeinen gewinnt man so von 100 Th. Holzessig 10 bis 15 Th. rohen Holzgeist.

Der rohe Holzgeist ist wegen seines beträchtlichen Gehalts an Wasser, Essigsäure und brenzlichen Stoffen zu Anwendungen nicht geeignet, sondern er muss dazu erst von diesen Beimengungen einigermafsen befreit und seine eigentlich geistige Masse in concentrirterer Form dargestellt werden, in welchem Zustande man ihn dann gereinigten Holzgeist nennt. Das Mittel, welches dazu gewöhnlich in Anwendung kommt, ist der Kalk; dieser neutralisirt die Essigsäure und schlägt das Pyroxanthin und einen grofsen Theil der aufgelösten brenzlichen Stoffe als eine gelbbraune harzartige Masse nieder; zugleich zersetzt er aber auch das essigsaure Methyloxyd, damit essigsauren Kalk und Methyloxydhydrat bildend, welche Zersetzung jedoch nur schwer, und nur dadurch, dass man den Kalk längere Zeit und in der Wärme auf den Holzgeist wirken lässt, einigermafsen vollständig zu Stande kommt. Der Kalk wird im gelöschten Zustande, als pulveriges Hydrat, angewendet, mit welchem man — nach Berzelius 8 Maafs Kalkhydrat auf 100 Maafs Holzgeist — den Holzgeist unter öfterem Umschütteln einige Zeit in Berührung lässt, worauf die Mischung destillirt und das übergehende geistige Destillat als gereinigter Holzgeist aufgefangen wird. Derselbe ist nun um Vieles reiner wie zuvor, hat aber noch eine gelbe Farbe und brenzlichen Geruch; er wird zur weiteren Reinigung wieder mit Kalk in Berührung gebracht und destillirt, und dieses Verfahren, bei welchem zugleich wieder ein Antheil Wasser im Destillirgefäfs zurückbleibt, nach Befinden noch mehrere Male wiederholt. Man erhält dadurch den Holzgeist zuletzt als eine farblose Flüssigkeit, die sich auch an der Luft nicht mehr färbt und mit Wasser sich ohne Trübung mischen lässt, gleichwohl aber durch den Geruch meist noch einen Gehalt an brenzlichen Oelen zu erkennen giebt und aufserdem eine gewisse Menge freies Ammoniak enthält. Von den brenzlichen Oelen kann man ihn, nach Berzelius, befreien, indem man ihn in einem Dumont'schen Filter durch gepulverte und gut ausgeglühte Birken-

kohle filtrirt, und dann mit einem fetten Oele schüttelt, welches den Rest der brenzlichen Stoffe aufnimmt; das Ammoniak lässt sich nach ihm am besten dadurch entfernen, dass man den Holzgeist mit einer geringen Menge einer concentrirten Alaunauflösung vermischt, wobei schwefelsaures Ammoniak und Thonerdehydrat gebildet wird, welches die letzte Spur der brenzlichen Stoffe mit niederschlägt, worauf dann durch Abdestilliren der Holzgeist möglichst rein erhalten wird. In diesem Zustande besteht er zwar hauptsächlich aus Methyloxydhydrat, enthält aber immer noch eine gewisse Menge Wasser und mehr oder weniger von den aufgezählten geistigen Flüssigkeiten, namentlich auch, trotz der wiederholten Behandlung mit Kalk, meist noch unzersetztes essigsaures Methyloxyd, welches jedoch für seine Anwendungen ohne erheblichen Nachtheil ist [1]). In Betreff der Mittel, durch welche das Methyloxydhydrat aus ihm im reinen Zustande dargestellt werden kann, ist auf den Art. Methyloxydhydrat zu verweisen.

Der Holzgeist hat hinsichtlich der Natur seiner Hauptbestandtheile, was seine Brennbarkeit, sein Auflösungsvermögen etc. betrifft, grofse Aehnlichkeit mit dem Alkohol, und kann daher für manche Zwecke diesen in der Anwendung ersetzen. Man benutzt ihn deshalb zum Brennen als wärmegebendes Material, wobei er jedoch rascher verdunstet und weniger Wärme giebt wie der Alkohol, weil er flüchtiger und an brennbaren Elementen relativ ärmer ist. In Vermischung mit $\frac{1}{4}$ seines Volums Terpentinöl, welches Gemisch mit leuchtender Flamme brennt, kann er in gleicher Art, wie es mit einem entsprechenen Alkoholgemisch in den Lüdersdorf'schen Lampen geschieht, zum Brennen als Beleuchtungsmaterial benutzt werden. Man verwendet ihn aufserdem zur Tischlerpolitur und zu Harzfirnissen, wozu er jedoch schon ziemlich rein seyn muss und wobei seine raschere Verdunstung ein Uebelstand ist, ferner in der Färberei zur Auflösung des Alkanna-Farbstoffs etc. Seine Benutzung hat indess bis jetzt keine grofse Bedeutung erlangt, theils weil er nur in geringeren Mengen producirt wird, theils weil er, wenigstens wenn er nicht gehörig gereinigt ist, den Alkohol nur unvollkommen ersetzt, daher wohlfeiler seyn muss wie dieser, dieses aber mit den zu seiner Reinigung aufzuwendenden Kosten meist nicht verträglich ist. In England, wo wegen der hohen Steuer der Weingeist viel theurer ist und die Holz-Destillation auch zur Erzeugung von Essig in gröfserer Ausdehnung betrieben wird, wird er jedoch ganz allgemein statt des Weingeistes angewendet. *Schn.*

Holzgeistöl, Methol s. Xylit.

Holzgrün. Durch Ausziehen eines in Fäulniss begriffenen grün gefärbten Holzes, welches man häufig in dichten Waldungen antrifft, mit Ammoniak und Fällen der alkalischen Lösung mit verdünnter Säure erhielt Döbereiner einen harzigen Farbstoff, das sogenannte Holz-

---

[1]) Wird der Holzessig vor der Destillation mit Kalk gesättigt und von der so erhaltenen Flüssigkeit der Holzgeist abdestillirt, so ist derselbe schon frei von Essigsäure und enthält auch eine viel geringere Menge von brenzlichen Stoffen. Er wird daher in diesem Falle oft nicht wieder mit Kalk behandelt, sondern zu seiner Reinigung blofs für sich wiederholt destillirt. So behandelter Holzgeist, wie er namentlich in englischen Fabriken producirt wird, hat auch fast oder ganz den ursprünglichen Gehalt an essigsaurem Methyloxyd.

grün, als dunkelgrünen glanzlosen Niederschlag; derselbe ist luft- und lichtbeständig, in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol wenig, in Alkalien, concentrirter kalter Schwefelsäure und Salpetersäure mit smaragdgrüner Farbe leicht und ohne Zersetzung auflöslich. Beim Erhitzen entwickelt es, ohne zu schmelzen, weifse vanilleartig riechende Dämpfe. Seine Zusammensetzung ist unbekannt. *H. K.*

Holzhuminsäure s. Humin.

Holzkohle s. Kohle.

Holzkupfererz (*Wood-Copper*). Ein faseriger Olivenit (s. d.) von einer Structur, welche an die des Holzes erinnert. Auf Kupfererzgängen in Cornwall und an einigen anderen Orten. *Th. S.*

Holzöl, *Wood-oil*, *huile empyreumatique de bois* wird das Oel genannt, welches bei der Holzessig- und Theerbereitung zuerst übergeht und durch Rectification erhalten werden kann. Seine Beschaffenheit ist sehr wechselnd nach der Art des Holzes, woraus es gewonnen wird, da bei harzreichen Hölzern Terpentinöl in Menge darin enthalten ist, bei anderen die Zersetzungsproducte ihrer eigenthümlichen Bestandtheile. Es enthält Eupion, Paraffin und Kreosot, ist frisch rectificirt gelblich, stark riechend, und bräunt sich bald an der Luft. Im Holzessig ist es in der Essigsäure gelöst vorhanden. *V.*

Holzopal s. Opal.

Holzsäure s. Holzessig.

Holzschwefelsäure, *acide vegeto-sulfurique*. Braconnot machte zuerst die Entdeckung, dass aus der Pflanzenfaser durch Behandlung mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure entsteht. Er nannte dieselbe *acide vegeto-sulfurique*, welcher Name im Deutschen durch Holzschwefelsäure wiedergegeben wurde. Um sie zu erhalten, wird, nach Braconnot, Pflanzenfaser, z. B. leinene Lumpen oder Sägespähne, unter möglichster Vermeidung des Erhitzens mit concentrirter Schwefelsäure zusammen gerieben, bis sich alles zu einer gleichförmigen Masse gelöst hat. Diese Masse wird dann mit einer gröfseren Menge Wasser gemischt, und die Mischung mit kohlensaurem Bleioxyd oder kohlensaurem Baryt gesättigt, wobei die im Ueberschuss zugesetzte Schwefelsäure abgeschieden wird. Die filtrirte Flüssigkeit, welche neben einer gewissen Menge Dextrin und Zucker Holzschwefelsäure in Verbindung mit Bleioxyd oder Baryt enthält, wird von diesen Basen durch Schwefelwasserstoff oder in richtigem Verhältniss zugesetzte Schwefelsäure befreit, dann in gelinder Wärme zur Syrupsconsistenz abgedampft und hierauf mit Alkohol behandelt, welcher das Dextrin abscheidet und die Holzschwefelsäure nebst dem Zucker auflöst. Der Alkohol wird wieder abgedampft, und der zurückbleibende Syrup mit Aether geschüttelt, welcher die Säure, mit Zurücklassung des Zuckers, auflöst. Durch Verdunsten der etwas gelb gefärbten Aetherlösung erhält man die Holzschwefelsäure als eine syrupartige, nicht krystallisirbare Masse, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, einen sehr sauren Geschmack besitzt und die Zähne stark angreift. In der Wärme wird sie sehr leicht zersetzt; schon bei einer noch nicht ganz 100° erreichenden Temperatur

wird sie schwarz, und enthält dann freie Schwefelsäure, so dass sie durch Barytsalze gefällt wird. Ueber 100° wird sie unter starker Entwickelung von schwefliger Säure gänzlich zerstört. Sie giebt mit Baryt und Bleioxyd und überhaupt mit allen Basen leicht lösliche Salze, welche zu gummiartigen Massen eintrocknen, und bei der trockenen Destillation unter reichlicher Entwickelung von schwefliger Säure ein mit Kohle gemengtes schwefelsaures Salz zurücklassen.

Später hat Blondeau de Carolles[1]) über die Holzschwefelsäure eine Untersuchung ausgeführt, deren Resultate, im Nachstehenden zusammengestellt, jedoch nicht zuverlässig zu seyn scheinen. Er nimmt zunächst, in Folge einer mit Baumwolle, welche nach einander mit verdünnter Schwefelsäure, Kali, Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen war, von ihm angestellten Analyse, an, dass die Pflanzenfaser gleich viel Atome von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalte, und folgert aus seinen Analysen der Holzschwefelsäure, dass ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_{18} H_{18} O_{18}$ auszudrücken sey. Die Holzschwefelsäure liefs er durch Zusammenreiben von reiner Pflanzenfaser (also wahrscheinlich von auf angegebene Art behandelter Baumwolle) mit Schwefelsäure entstehen, worauf die gleichförmig gewordene Masse sogleich mit Wasser gemischt und mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt wurde. Die vom gebildeten schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff von ihrem Bleigehalt befreit, durch Verdunsten concentrirt und dann mit einem Gemenge von Alkohol und Aether gemischt, worin die Holzschwefelsäure, nach Blondeau de Carolles, unlöslich ist, wodurch sie also gefällt wird. Sie bildet, auf diese Weise dargestellt, eine syrupförmige, sehr saure zerfliefsliche Masse, in welcher sich jedoch als Spuren einer Krystallisation, nach einiger Zeit kleine weifse Punkte bilden. Beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung zerfällt sie in Schwefelsäure und Dextrin; dasselbe geschieht, wenn ihre Lösung mit salpetersaurem Baryt oder basisch-essigsaurem Bleioxyd vermischt wird, wobei schwefelsaurer Baryt oder schwefelsaures Bleioxyd sich ausscheidet, und Dextrin gelöst bleibt. Ihre Salze sind sehr leicht veränderlich und werden zum Theil schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Bei der trockenen Destillation entwickeln sie als Zersetzuugsproduct Essigschwefelsäure. Das Barytsalz, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt und Verdunsten im Vacuo dargestellt, ist eine weifse, zerreibliche, in Wasser leicht lösliche Masse, und nach der Formel $C_{18} H_{20} O_{20}, 2 SO_3 . BaO$ zusammengesetzt. Das Kalksalz, auf entsprechende Art dargestellt, ist dem Barytsalz ähnlich, und besteht aus $C_{18} H_{20} O_{20}, 2 SO_3 . CaO$. Das Bleisalz, durch Auflösen von kohlensaurem Bleioxyd in Holzschwefelsäure dargestellt, bildet federartige Krystalle, oder durch Austrocknung eine amorphe, leichtlösliche Masse. Es hat die Zusammensetzung $C_{18} H_{20} O_{20}, 2 SO_3 . PbO$.

Lässt man die Schwefelsäure längere Zeit auf die Pflanzenfaser einwirken, so hat die entstandene Holzschwefelsäure nach Blondeau de Carolles eine andere Zusammensetzung, indem die Pflanzenfaser sich dabei in einfacher zusammengesetzte Verbindungen spaltet. Wird die Mischung von Pflanzenfaser mit Schwefelsäure 12 Stunden stehen gelassen und dann erst mit Wasser verdünnt, und hierauf mit kohlen-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 32. p. 427.

saurem Kalk gesättigt, so erhält man durch Filtriren eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit und aus derselben durch Verdunsten ein gelbliches Kalksalz (von Blondeau de Carolles zum Unterschiede von dem vorhergehenden, dessen Säure er mit a. Holzschwefelsäure bezeichnet, b. holzschwefelsaurer Kalk genannt), welches nach der Formel $C_{10}\,H_{12}\,O_{12}$, $2\,SO_3 \,.\, CaO$ zusammengesetzt ist. Wird die Mischung dagegen erst nach 24stündigem Stehen mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Kalk gesättigt, so hat das auf gleiche Art erhaltene Kalksalz (c. holzschwefelsaurer Kalk) die Zusammensetzung $C_4\,H_6\,O_6$, $2SO_3 \,.\, CaO$. *Schn.*

Holzspiritus s. Holzgeist.

Holztheer, *tar, goudron de bois, Pix liquida*, wird die dicke Flüssigkeit genannt, welche man bei der trockenen Destillation des Holzes erhält. Ueber die in diesem Gemenge enthaltenen Bestandtheile S. Bd. II. S. 560. Aufser der bisweilen bei der Verkohlung des Holzes in Meilern und namentlich bei der in Haufen stattfindenden Gewinnung von Holzessig und Holztheer (S. Art. Holzessig und Kohle), betreibt man an manchen Orten auch die Theergewinnung als Hauptfabrikation in sogenannten Pech- oder Theeröfen. Dieselben haben die Form eines oben durch einen Kegel geschlossenen Cylinders und sind mit einem Mantel von gleicher Gestalt umgeben, dessen Spitze aber offen ist. Der Zwischenraum zwischen Mantel und Ofen wird mit schlechtem Brennmaterial gefüllt; die Sohle des Ofens ist conisch nach der Mitte zu vertieft, von ihr führt ein enger gemauerter Kanal nach einer aufserhalb des Mantels angebrachten Grube und ist an seinem Ende mit einem abwärts gehenden Rohre versehen, welches in die in der Grube aufgestellten Fässer geleitet wird. Die Mündung des Kanals im Ofen ist mit einer gusseisernen Platte lose bedeckt, um das Einfallen von Kohle zu verhindern. Man füllt den Ofen von unten und oben mit möglichst harzreichen Holzabfällen, vermauert die Einsatzöffnungen und zündet das Brennmaterial zwischen Ofen und Mantel an. Die erste Einwirkung der Hitze bewirkt das Abfliefsen eines sauren Wassers gemengt mit ausgebratenem Terpentinöl und Harz; letztere schwimmen als gelbe weiche Masse oben auf und werden weifser Theer genannt. Bei weiter schreitender Wirkung der Hitze werden die Producte dunkler und zäher, zuletzt fast schwarz. Man gewinnt 10—12 Procent des Gewichtes des Holzes an Theer. Durch Destillation des weifsen Theers erhält man ein mit etwas brenzlichem Oel gemischtes, Kienöl genanntes, Terpentinöl, der Rückstand ist, wenn die Destillation nicht zu weit getrieben wird, weifses Pech. Destillirt man den schwarzen Theer mit Wasser, so bekommt man das Pechöl, ein Gemisch von Terpentinöl mit viel Brandöl und Brandharz, was durch Rectification farblos erhalten werden kann. Durch das Einkochen des Theers in eisernen Gefäfsen, wobei ein grofser Theil der flüssigen Oele verjagt wird, gewinnt man das schwarze oder Schiffspech.

Man gebraucht den Theer als Wagenschmiere, um Holz vor Luft und Feuchtigkeit zu schützen, zum Theeren der Schiffe, der Taue, des wasserdichten Seegeltuches, zum Trockenlegen feuchter Mauern etc., mit etwa seinem dreifachen Gewicht Ziegelmehl gemengt als Brunnenmacherkitt. Die flüssigeren durch einmalige Destillation zu erhaltenden Oele können vortheilhaft zur Leuchtgasfabrikation verwendet werden.

In Russland gewinnt man aus Birkenholz Theer, Deggut oder Doggert genannt, welcher sehr flüssig ist und zum Einschmieren des Juften-Leders verwendet wird. *V.*

Holzulminsäure s. Humus.

Holzxanthogensäure s. Methyloxydsulfokohlensäure.

Holzzinn (*Wood-Tin*). Faseriger Zinnstein (s. d.) von Holzstructur und gewöhnlich auch Holzfarbe. Findet sich besonders im zinnsteinführenden Schuttlande (Zinnseifen) in Cornwall und Brasilien und scheint ursprünglich ein Gangerzeugniss zu seyn. *Th. S.*

Homberg's Phosphor nennt man ein Gemenge von Chlorcalcium mit Kalk, wie man es z. B. bei der Bereitung von Ammoniak aus Salmiak mit überschüssigem Kalkhydrat erhält, weil diese Substanz, geglüht und einige Zeit in einem verschlossenen Gefäſse der Sonne ausgesetzt, die Eigenschaft erlangt, nachher im Dunkeln zu leuchten. *V.*

Homberg's Pyrophor. Diese Mischung von Kohle, Thonerde und Schwefelkalium erhält man durch Glühen eines Gemenges von 3 Th. Alaunpulver mit 1 Th. Mehl. Man bringt dasselbe in ein mit einem Kreidestöpsel verschlossenes Medicinglas, welches in einen Tiegel eingesetzt und mit Sand umschüttet wird, und glüht so lange, bis kein Rauch mehr entweicht und die Masse grau geworden ist.

Das Schwefelkalium bleibt hierbei in auſserordentlich feiner Vertheilung, eben so wie die Kohle. Bei Berührung mit der Luft nimmt es rasch Sauerstoff auf unter starker, bis zum Entzünden der Kohle sich steigernder Wärmeentwickelung. Schwefelsaure Thonerde eben so wenig wie schwefelsaurer Baryt, wohl aber schwefelsaures Kali, mit Mehl oder Ruſs geglüht, giebt einen ähnlichen Pyrophor. *V.*

Honig (*Honey*, *Miel*). Der Honig ist, wie bekannt, eine von den Bienen aus den Nectarien der Blumen gesammelte süſse Substanz. Es ist keine bestimmte Art von Zucker, sondern ein Gemenge von einem dem Traubenzucker ähnlichen, festen und einem dem Zuckersyrup (Melasse) ähnlichen flüssigen Zucker, der auſserdem ein eigenthümliches, zum Theil von den aromatischen Theilen der genossenen Pflanzensäfte abhängiges Aroma enthält. Im unreineren Zustande findet man darin Farbstoff, Wachs, eine Säure, Mannit und eine stickstoffhaltige Substanz.

Die Consistenz des Honigs ist so verschieden wie seine Farbe. Auf dem Berge Ida und auf Cuba z. B. erhält man flüssigen, klaren, fast farblosen Honig; der Narbonner und der auf dem Jura in der franz. Schweiz gewonnene ist ganz blassgelb und so fest, dass er sich in Klumpen, die nicht wieder zusammenflieſsen, aus den Gefäſsen ausstechen lässt. Es hängt dies von dem verschiedenen Gehalt an flüssigem und festem Zucker ab. Gewöhnlich ist er stärker gefärbt und etwas weicher als letzterer. Den reinsten, sogenannten Jungfernhonig gewinnt man durch freiwilliges Ausflieſsenlassen aus den Waben an der Sonne. Durch Auspressen erhält man eine zweite, aber unreinere Sorte.

Für den medicinischen Gebrauch löst man den Honig in kaltem

Wasser, lässt absetzen, giefst das Helle ab, colirt oder filtrirt den Rest, kocht auf, schäumt ab und verdampft zu starker Syrupconsistenz. Das Präparat führt den Namen *Mel despumatum;* mit dem gleichen Volumen Essig versetzt, liefert es den sogenannten *Oxymel.* Verdünnt man Honig mit Wasser und lässt ihn gähren, so erhält man ein Getränk, dem Meth der alten Deutschen wahrscheinlinh ähnlich oder gleich, welches in Russland und Polen häufig bereitet werden soll und von den Franzosen *Hydromel* genannt wird. Der Honig wird in der Bäckerei häufig zum Süfsen verwendet, ferner dient er, nachdem man den in der Ukraine und Moldau gewonnenen sehr schönen Honig mehrere Wochen dem Frost in verschlossenen Gefäfsen ausgesetzt hat, zur Versüfsung des Danziger Liqueurs, des Marasquino von Zara und des Rosoglio.

Den festen Zucker des Honigs gewinnt man am leichtesten im reinen Zustande, wenn man möglichst festen und farblosen Honig in Alkohol vertheilt, der in der Kälte wenig von dem festen, aber leicht den flüssigen Zucker aufnimmt, auspresst, den Rückstand mehrmals mit kaltem Alkohol abwäscht, in heifsem Wasser auflöst, mit Thierkohle kocht, filtrirt, abdampft und aus siedendem Alkohol mehrmals umkrystallisirt, dem man zum vollständigen Entfärben etwas Knochenkohle zusetzt. *V.*

Honigstein (*Mellite*) — so genannt wegen seiner honiggelben Farbe — ist ein aus wasserhaltiger, honigsteinsaurer Thonerde bestehendes Mineral, welches bisher nur zu Artern in Thüringen (hier aber in ziemlich beträchtlicher Menge) gefunden worden ist. Es wurde zuerst von Klaproth, später von Wöhler analysirt. Nach Wöhler's Analyse besteht es aus 41,4 Honigsteinsäure, 14,5 Thonerde und 44,1 Wasser, der Formel $Al_2\,O_3 \,.\, 3\,\overline{M} + 15\,HO$ entsprechend. Hierbei ist die Zusammensetzung der Honigsteinsäure nach Liebig und Pelouze zu $C_4\,H\,O_4$ angenommen. — Der Honigstein ist durchsichtig bis durchscheinend, fettglänzend, von honiggelber bis wachsgelber und hyacinthrother Farbe, wenig härter als Steinsalz. Specif. Gew. = 1,58 — 1,66. Er krystallisirt in quadratischen Oktaedern, welche einzeln in Braunkohle eingewachsen oder auf derselben aufgewachsen, mitunter auch zu Gruppen verbunden sind. — Bis zum Glühen erhitzt schwärzt er sich; durch ein oxydirendes Feuer brennt er sich weifs und hinterlässt reine Thonerde. Sowohl von starker Säure, als von Aetzkalilauge wird er vollständig aufgelöst. *Th. S.*

Honigsteinsäure s. Mellithsäure.

Honigthau. Man bezeichnet mit diesem Namen eine süfse Flüssigkeit, die sich bisweilen auf den Blättern von Pflanzen vorfindet, dann wohl auch auf die unterliegenden Gegenstände abtröpfelt und dieselben befeuchtet.

Ihre Entstehung scheint von einer unverhältnissmäfsigen Bildung stickstofffreier Substanz im Vergleich zu der stickstoffhaltigen [1]) herzurühren. Während einer sehr langen Trockenheit beobachtete Langlois die Bildung des Honigthaues auf Lindenbäumen in so grofser Menge, dass man von einem mäfsigen Baume leicht mehrere Pfunde hätte sammeln

[1]) Liebig, Agricultur-Chemie S. 136, 6. Auflage.

können. Er enthielt vorzüglich Mannit und Traubenzucker. Die lange Trockenheit mag die Zuführung anorganischer basischer Bestandtheile aus dem Boden durch Mangel an Feuchtigkeit und zugleich die Aufnahme von Ammoniak aus der Atmosphäre durch Ausbleiben der feuchten ammoniakreichen Niederschläge vermindert und dadurch die übermäſsige Zuckerbildung und Ausscheidung desselben bewirkt haben. Wären genug Stickstoff und anorganisch basische Körper zugeführt worden, so hätten sich alle aufgenommenen Bestandtheile, welche bei dem angegebenen Mangel Zucker bildeten und ausgeschieden wurden mit jenen, zu Theilen des pflanzlichen Organismus, Holz, Blättern u. s. w., vereinigt.
V.

Honigzucker s. Honig und Zucker.

Hopeit (von Brewster nach Prof. Hope in Edinburg so benannt) ist ein in den Galmeigruben am Altenberge bei Aix la Chapelle vorkommendes Mineral, von dessen Zusammensetzung bisher weiter nichts ermittelt ist, als dass es Zinkoxyd (kadmiumhaltig), Wasser und Borsäure oder Phosphorsäure enthält. *Th. S.*

Hopfenbitter. Lupulin, auch Lupulit genannt. Joes machte zuerst darauf aufmerksam, dass ein eigenthümliches gelbes, dem Samenstaub von Lycopodium ähnliches Pulver die Schuppen der weiblichen Kätzchen des Hopfens überziehe und nannte dies Lupulin. Genauere Untersuchungen dieses Pulvers, welches etwa 13 Procent der Kätzchen beträgt, wurden von Payen und Chevallier angestellt und später von ihnen mit Pelletan gemeinschaftlich wiederholt. Sie übertrugen den Namen Lupulin mit Recht auf den in dem gelben Staube enthaltenen bitteren Extractivstoff, das eigentliche Hopfenbitter.

Das gelbe Pulver enthält auſser dem Hopfenbitter ein ätherisches Oel, ein rothgelbes Harz, Gerbsäure und Aepfelsäure, Gummi, eine fette Substanz und eine geringe Menge eines stickstoffhaltigen Körpers. Um aus dem Hopfenstaub das Hopfenbitter rein darzustellen, zieht man es mit Alkohol aus, setzt der Tinctur Wasser zu, destillirt den Alkohol ab und verdünnt den Rückstand mit noch mehr Wasser, wodurch fast die Hälfte des angewandten Hopfenstaubes an Harz ausgeschieden wird. Aus dem überstehenden Wasser fällt man durch Kalk die Gerb- und Aepfelsäure, verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Aether, der noch etwas Harz aufnimmt, und löst alsdann das Hopfenbitter durch Alkohol auf, der die Salze zurücklässt. Beim Verdampfen scheidet sich der Lupulin schwach gelblich, undurchsichtig ab. Ist die Temperatur höher oder das Lösungsmittel Wasser, so scheidet es sich in braunen durchsichtigen Tropfen ab, die nach dem Erkalten eine spröde zerreibliche Masse bilden. Es ist in Alkohol leicht, in Wasser schwerer löslich; letzteres nimmt bei 100° nicht über 5 Proc. davon auf; die Lösung ist blassgelb. In Aether ist es unlöslich. Es ist geruchlos, nur wenn man es stark erhitzt, riecht es nach Hopfen, der Geschmack ist der bekannte bittere des Hopfens. Es hat weder saure noch basische Eigenschaften, weder Säuren noch Alkalien verbinden sich damit, und wirken im verdünnten Zustande eben so wenig wie die Lösungen der meisten Metallsalze darauf ein. Es enthält keinen Stickstoff und liefert bei trockener Destillation kein Ammoniak. *V.*

Hopfenharz. Das aus dem Hopfenstaube auf die bei Hopfenbitter beschriebene Weise erhaltene Harz stellt, wenn es mit heifsem Wasser, so lange als dieses noch etwas auflöst, ausgewaschen wird, eine rothgelbe durchsichtige Masse dar, die sich leicht pulvern lässt, schwach hopfenähnlich riecht, schwach aromatisch, lakritzenähnlich, und wenn es rein ist, gar nicht bitter schmeckt, und in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich ist. Es beträgt dem Gewichte nach etwa die Hälfte des Hopfenstaubes. *V.*

Hopfenöl. Wenn die weiblichen Kätzchen des Hopfens oder der zwischen ihren Schuppen enthaltene gelbe Staub mit Wasser destillirt wird, so geht mit demselben ein ätherisches Oel und etwas essigsaures Ammoniak über. Das Oel ist die Ursache des aromatischen Geruches des Hopfens; es beträgt etwa 2 Proc. vom Hopfenstaub, ist farblos, ziemlich löslich in Wasser, und scheint schwefelhaltig zu seyn, da das zugleich überdestillirende Wasser Silber schwärzt. Es scheint sich leicht an der Luft zu verharzen. *V.*

Hordein. Die Stärke der Gerstenkörner, aus Gerstenmehl durch Kneten mit Wasser und Absetzen dargestellt, hat nach Proust die Eigenschaft, beim Erwärmen mit säurehaltigem Wasser sich nicht vollständig aufzulösen, sondern eine gewisse Menge eines pulverigen Körpers ungelöst zu lassen. Diesen Körper hielt Proust für einen eigenthümlichen und nannte ihn Hordein; er nahm an, dass er sich beim Keimen der Gerste in Stärke verwandele. Er bildet ein gelbliches sägespänartiges Pulver, welches, nach Proust, bei der trockenen Destillation kein Ammoniak giebt, also stickstofffrei zu seyn scheint. Nach Braconnot und Guibourt, welche die Versuche von Proust wiederholten, scheint dieser Körper eine gemengte Substanz zu seyn, welche keinen besonderen Namen, wohl aber eine nähere Untersuchung verdient. *Schn.*

Horn. Die Hornsubstanz hat in ihren Eigenschaften grofse Aehnlichkeit mit der Epidermis und dem Epithelium. Sie besteht aus bündelförmig vereinigten Fäden, welche bei der Behandlung mit Kalilauge in regelmäfsige Zellen zerfallen, die den Epidermiszellen nahe kommen. Die Hornsubstanz ist also keine einfache Materie, sondern besteht aus Formelementen. Mit Wasser gekocht wird das Horn weich, giebt aber keinen Leim ab, es entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Alkohol und Aether extrahiren daraus geringe Mengen Fett. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Horn langsam gelöst, Salpetersäure färbt es gelb (Xanthoproteinsäure). In verdünnter Kalilauge löst sich die Hornsubstanz bis auf wenig Flöckchen, die alkalische Lösung wird durch Essigsäure präcipitirt und das Niederschlag vom einem Ueberschuss derselben nicht wieder gelöst. Nur eine sehr geringe Menge eiweifsartiger Materie wird daraus aufgenommen und lässt sich aus dem Filtrat durch Kaliumeisencyanür wieder niederschlagen.

Für die Hornsubstanz im Ganzen fand Scheerer [1]) bei der Untersuchung des Büffelhorns folgende Zusammensetzung:

$$C\ 51{,}99 \quad H\ 6{,}72 \quad N\ 17{,}28 \quad O + S\ 24{,}01.$$

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 40. S. 56.

Tilanus gelangte zu übereinstimmenden Zahlen. Den Schwefelgehalt bestimmte derselbe zu 3,42 und 3,33 Proc. *F.*

Hornblei, Bleihornerz. Findet sich als vulkanisches Sublimationsproduct am Krater des Vesuvs. Nach einer von Klaproth angestellten und von Berzelius später corrigirten Analyse besteht es aus 85,5 Bleioxyd, 14,0 Salzsäure und 6,0 Kohlensäure. Dies entspricht annähernd der Formel $Pb\,Cl + PbO\,.\,CO_2$, welche 79,22 Bleioxyd, 12,93 Salzsäure und 7,85 Kohlensäure verlangt. — Theils vollkommen farblos und wasserhell, theils weifs und schmutzig weifs ins Gelbe, Grünliche und Braune. Von Kalkspathhärte und einem specif. Gew. = 6,06. Krystallisirt in tetragonalen Säulen. Bildet meist einen mehr oder weniger krystallinischen Ueberzug. — Dem Hornblei nahe verwandt ist der Cotumit (s. d.). *Th. S.*

Hornblende (*Amphibole*). Ein zu den Silikaten gehöriges Mineral, welches in verschiedenen Gesteinen der Ur- und Uebergangs-Formation eine wichtige Rolle spielt. Der Hornblendefels und Hornblendeschiefer bestehen fast nur aus Hornblende; im Diorit (Grünstein), Syenit, Hornblendegneus u. s. w tritt die Hornblende als wesentlicher Gemengtheil auf. Ihre chemische Zusammensetzung wird, nach zahlreichen Analysen von v. Bonsdorf, Hisinger, Kudernatsch und Anderen, durch die allgemeine Formel $RO\,.\,SiO_3 + 3\,RO\,.\,2\,SiO_3$ ausgedrückt. Die verschiedene Beschaffenheit von RO bedingt Varietäten von mehr oder weniger abweichenden Eigenschaften, welche man mit besonderen Namen belegt hat. Es ist nämlich:

$CaO\,.\,SiO_3 + 3\,MgO\,.\,2\,SiO_3 =$ Grammatit, Tremolit,

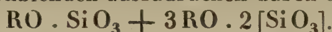
$CaO\,.\,SiO_3 + \left.\begin{matrix}3\,MgO\\3\,FeO\end{matrix}\right\}.\,2\,SiO_3 =$ Strahlstein und gemeine Hornblende,

$\left.\begin{matrix}MgO\\CaO\end{matrix}\right\}.\,SiO_3 + \left.\begin{matrix}3\,MgO\\3\,FeO\end{matrix}\right\}.\,2\,SiO_3 =$ Anthophyllit,

$NaO\,.\,SiO_3 + 3\,FeO\,.\,2\,SiO_3 =$ Arfvedsonit.

Die hier aufgestellten Formeln lassen sich mit vollkommener Schärfe nicht auf alle, sondern nur auf die thonerdefreien Hornblenden anwenden. Mehrfache analytische Untersuchungen haben nämlich gezeigt, dass manche Hornblenden thonerdehaltig sind, und dass die Mengen der darin auftretenden Thonerde sehr variiren. Dieselben gehen von einer Spur bis zu 14 Proc. und vielleicht noch darüber, was offenbar auf eine isomorphe Erstattung hindeutet. Nun finden sich aber in allen Hornblenden, aufser der zuweilen darin vorhandenen Thonerde, nur Basen von der Form RO. Zwischen diesen und Al_2O_3 kann wohl schwerlich ein solcher Austausch angenommen werden, um so weniger als die relative Menge von RO bei steigendem Thonerdegehalte nicht abnimmt. Letzteres ist dagegen hinsichtlich der Kieselerde der Fall; die thonerdereichsten Hornblenden enthalten beträchtlich weniger Kieselerde als die thonerdefreien. Dies brachte v. Bonsdorf zu der Ansicht, dass Kieselerde und Thonerde einander isomorph ersetzen können, und zwar dergestalt, dass 2 Atome Kieselerde durch 3 Atome Thonerde vertreten werden. Zu einem solchen Verhältniss führen die analytischen Resultate. Die v. Bonsdorf'sche Ansicht wurde jedoch wenig beachtet, indem man gegen sie einwarf, dass eine derartige isomorphe

Erstattung ohne Beispiel dastehe. Wiederholte Analysen thonerdehaltiger Hornblenden (und Augite) stellten es aber immer unzweifelhafter heraus, dass eine gewisse Isomorphie zwischen Kieselerde und Thonerde stattfinden müsse, und einige Mineralogen bequemten sich daher zu der Annahme, dass 1 SiO_3 durch 1 Al_2O_3 isomorph ersetzt werden könne. Allein die genaue Berechnung der Sauerstoff-Proportionen der uns bis jetzt zu Gebote stehenden Hornblende- (und Augit-) Analysen[1]) ergeben, dass das Verhältniss 2 SiO_3 : 3 Al_2O_3 der Wahrheit ungleich näher kommt, als das Verhältniss 1 SiO_3 : 1 Al_2O_3. Der v. Bonsdorf'schen Ansicht dürfte daher die Anerkennung wohl nicht länger zu entziehen seyn, zumal sie jetzt durch analoge Facta unterstützt wird (s. Isomorphie, polymere). Mit Berücksichtigung dieser eigenthümlichen Erstattung der Kieselerde durch Thonerde ist die chemische Zusammensetzung der thonerdehaltigen Hornblenden auszudrücken durch die allgemeine Formel



$$RO \,.\, SiO_3 + 3\,RO \,.\, 2\,[SiO_3].$$

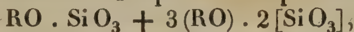
Die eckige Klammer, welche SiO_3 des zweiten Gliedes einschliefst, soll jene polymer-isomorphe Erstattung andeuten. — Es hat den Anschein, dass in einigen Hornblenden basisches Wasser auftritt, namentlich im Anthophyllit. Nach den Analysen von Vopelius und von Thomson sind die Bestandtheile des Anthophyllit

	v. Kongsberg:	v. Canada:
Kieselerde	56,74	57,60
Thonerde	—	3,20
Kalkerde	—	3,55
Talkerde	24,35	29,30
Eisenoxydul	13,94	2,10
Manganoxydul	2,38	—
Wasser	1,67	3,55
	99,08	99,30.

Hieraus ergeben sich folgende Sauerstoff-Proportionen:

	$[SiO_3]$	(RO)
A. von Kongsberg	29,5	: 13,8
A. von Canada	30,4	: 13,9
im Mittel	25,95	: 13,85.

Diese mittlere Sauerstoff-Proportion entspricht sehr nahe der Formel



$$RO \,.\, SiO_3 + 3\,(RO) \,.\, 2\,[SiO_3],$$

nach welcher das Sauerstoff-Verhältniss = 30 : 13,33 seyn sollte. — Die äufseren Charaktere der Hornblenden, besonders Farbe und specifisches Gewicht, sind durch die gedachte verschiedene Zusammensetzung bedeutenden Verschiedenheiten unterworfen. Der Grammatit ist weifs, der Strahlstein und einige gemeine Hornblenden sind grün, der Anthophyllit ist gelblich oder grünlich grau, auch bräunlich bis nelkenbraun gefärbt; die gewöhnlichste Farbe der gemeinen Hornblende ist schwarz. Das specif. Gew. variirt zwischen 2,93 und 3,4. — Die Krystallform der Hornblende ist monoklinometrisch. Zwei sehr deutliche, sich unter 124° schneidende Spaltungsflächen sind charakteristisch. — Man sehe ferner Uralit. *Th. S.*

[1]) Pogg. Ann. Bd. LXX. S. 545; über die chemische Constitution der Augite, Amphibole und verwandter Mineralien.

Hornblendefels, Hornblendegestein, heifst eine entweder nur aus Hornblende, oder aus dieser und eingemengtem Quarz bestehende Gebirgsart. **Hornblendeschiefer** ist ein schieferiges Hornblendegestein. Als gewöhnlichste accessorische Einmengungen treten Glimmer, Schwefelkies, Magneteisen und Granat auf. Hornblendefels und Hornblendeschiefer gehören zu den ältesten Gebirgsarten; ihre Genesis fällt mit der des Granites und Gneuses zusammen. Selten treten sie in ausgedehnten Partieen, sondern gewöhnlich nur in Massen auf, welche dem Granite, Gneuse u. s. w. untergeordnet sind. *Th. S.*

Hornfels nennt **Freiesleben** ein inniges Gemenge von vorwaltendem gemeinen, splitterigen Quarz mit dichtem Feldspath; zuweilen mit etwas eingemengtem Turmalin, auch mit ausgeschiedenen Quarzkörnern und Feldspathkrystallen, so wie mit Glimmer und Hornblende. *Th. S.*

Hornkohle s. **Kohle, thierische**.

Hornmetalle Ein aus den Zeiten der älteren Chemie stammender Name für gewisse metallische Verbindungen, welche in ihrem Aeufseren eine hornähnliche Beschaffenheit besitzen. Es gilt dies besonders von dem geschmolzenen Silberchlorid und Bleichlorid, so wie von dem sublimirten Quecksilberchlorür. Alle diese Chlorverbindungen sind in dem gedachtem Zustande durchscheinend und von einem solchen Grade der Weichheit und Zähigkeit, dass sie sich mit dem Messer zu Spänen schaben und in Stücke schneiden lassen. Das geschmolzene Quecksilberchlorid nimmt überdies durch Einwirkung des Sonnenlichtes leicht eine schmutzige Färbung an, welche an die Farbe des Hornes erinnert. Die Namen **Hornsilber**, **Hornblei** und **Hornquecksilber** hat man ferner auf das natürlich vorkommende Silberchlorid, Bleichlorid und Quecksilberchlorür übertragen. — In geringerem Grade motivirt sind die Benennungen **Hornkobalt** und **Hornmangan**, womit man zwei Mineralien bezeichnet, von denen das erstere ein mit Kobaltoxyd gemengter Quarz (Hornstein) und das andere ein Gemenge von Manganspath und Zweidrittel-kieselsaurem Manganoxydul ist. *Th. S.*

Hornsilber s. **Hornmetalle**, **Silberchlorid** und **Silber-Hornerz**.

Hornstein. Ein derber, wenig glänzender bis matter, auf dem Bruche splittriger oder muschliger Quarz, gewöhnlich nur an den Kanten durchscheinend und von sehr verschiedener Färbung. Er steht dem Chalcedon und Feuerstein nahe und erhielt seinen Namen wegen seines zuweilen hornähnlichen Aussehens. Kieselerde durch Thonerde, Eisenoxyd und vielleicht noch andere Substanzen verunreinigt. — Sehr häufig tritt der Hornstein als Versteinerungsmasse von Holz auf; ingleichen bildet er mehrere Verdrängungs-Pseudomorphosen, besonders nach Flussspath und Kalkspath. Alles dieses beweist, dass er durchaus ein Product des nassen Weges ist. — Man fertigt Reibschalen und verschiedene andere Gegenstände daraus. *Th. S.*

Hüttenrauch s. **arsenige Säure**.

Humboldtilith s. Gehlenit.

Humboldtit, Humboldtin, Eisen-Resin, Oxalit. Dieses Mineral besteht, nach Rammelberg's Untersuchung, aus wasserhaltigem, oxalsaurem Eisenoxydul, entsprechend der Formel $2 (FeO . C_2O_3) + 3HO$. Es findet sich zu Grofs-Almerode in Hessen und zu Koloseruk bei Bilin in Böhmen, an beiden Orten in einem Braunkohlenlager. Haarförmige Krystalle und faserig oder sehr feinkörnig krystallinische, zuweilen auch wohl dichte Massen, welche traubenförmig und plattenförmig auftreten, so wie als Beschlag und Anflug auf Braunkohle vorkommen. Strohgelb, licht graulichgelb bis ockergelb; fettglänzend bis matt. Härte, kaum die des Gypses erreichend. Specif. Gew. = 2,15.; undurchsichtig. — Der Name Humboldtit wurde aufserdem von Levy einem Datolith (s. d.) beigelegt, welcher mit dem gewöhnlichen in krystallographischer Hinsicht nicht ganz übereinstimmen soll [1]. *Th. S.*

Humin, Huminsäure, Huminsalpetersäure, s. Humus.

Humopinsäure. Zersetzungsproduct des Narcotins; von Wöhler [2]) entdeckt und analysirt. Formel der bei 120° getrockneten Säure: $HO . C_{40}H_{18}O_{13}$.

Zusammensetzung:

40 Aeq.	Kohlenstoff	3000,0	. .	64,69
19 »	Wasserstoff	237,5	. .	5,12
14 »	Sauerstoff	1400,0	. .	30,19
		4637,5	. .	100,00.

Die Humopinsäure bildet sich, wenn Narcotin auf etwa 220° erhitzt wird; es bläht sich dabei, unter Entwickelung von Ammoniak, stark auf und der Rückstand erstarrt zu einer blasigen Masse. Er wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, in Kali gelöst und durch Salzsäure die Humopinsäure gefällt. Sie scheidet sich als rothbrauner, gelatinöser Niederschlag ab, der zu einer dunkelbraunen amorphen Substanz zusammentrocknet. Sie ist ganz unlöslich in Wasser, in Alkohol löst sie sich mit gelbrother Farbe und kann durch Wasser gefällt werden. Die Lösung in Kali hat eine tief safrangelbe Farbe, und beim Vermischen derselben mit Baryt- oder Bleisalzen entstehen dunkelbraune, gelatinöse Niederschläge. Das Barytsalz enthielt 18 Proc. Baryterde, die Formel $BaO . C_{40}H_{18}O_{13}$ fordert 17,47 Proc.

Längere Zeit mit Wasser gekocht verwandelt sich die Humopinsäure in eine schwarzbraune, in Alkohol und Alkalien fast unlösliche Substanz. *Str.*

Humus. Mit Humus oder Dammerde bezeichnet man ursprünglich die oberste pflanzentragende Schicht der Erde, ein Gemenge von verwitterten oder durch Anschwemmung zusammengehäuften unorganischen Massen mit den Producten der Fäulniss und Verwesung pflanzlicher und thierischer Theile (vergl. den Artikel Dammerde).

---

[1]) Pogg. Ann. X. S. 335.
[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. L. 21.

Im engeren Sinne, und gegenwärtig häufiger, versteht man unter Humus blofs das braune oder schwarze Gemenge dieser Producte, welche im Boden mit den unorganischen Stoffen theils chemisch verbunden, theils gemengt sind. Aufser durch Fäulniss und Verwesung können aus manchen organischen Körpern auch noch auf andern Wegen Materien entstehen, welche diesen Producten im Ansehen und Verhalten ähnlich sind. Materien solcher Art hat man hauptsächlich erkannt in den braungefärbten Stoffen, welche entstehen, wenn Zucker und verschiedene andere Körper in der Wärme mit verdünnten Säuren behandelt werden; in den ähnlich beschaffenen Materien, welche in gleicher Art aus gewissen Stoffen durch den Einfluss eines Alkali entstehen, und bei deren Bildung oft der Sauerstoff der Luft einwirkt; ferner in den Absatzmaterien, welche beim Abdampfen der meisten Pflanzen-Extracte an der Luft erzeugt werden, deren Bildung jedoch eigentlich auch ein Verwesungsprocess zu seyn scheint; und endlich in gewissen Producten der unvollständigen Verbrennung, welche man namentlich aus dem Rufs ausgezogen und etwas näher untersucht hat. Diese auf verschiedene Art entstandenen Materien hat man zum Theil mit denselben Namen belegt, wie gewisse Bestandtheile des Humus, und dadurch eine Identität angedeutet, die meistens noch nicht erwiesen ist, wenn schon manche dieser Materien wirklich identische Stoffe seyn oder enthalten mögen. Für die Bearbeitung erscheint es am zweckmäfsigsten, sie als Körper, welche in ihren Eigenschaften eine gewisse generelle Uebereinstimmung zeigen, unter der Bezeichnung humusartige Stoffe in diesem Artikel zu vereinigen, mit Ausnahme jedoch des Extractabsatzes, hinsichtlich dessen auf Bd. II pag. 1090 verwiesen wird, so wie des Rufses, dessen Beschaffenheit in dem Artikel Rufs abzuhandeln ist.

1) Humusartige Stoffe, gebildet durch Einwirkung verdünnter Säuren auf organische Stoffe. Es ist eine bekannte Thatsache, dass der Rohrzucker beim Erwärmen mit verdünnten Säuren sich färbt und in einen braunen, in der sauren Flüssigkeit fast unlöslichen Körper übergeht. Die hierbei stattfindende Zersetzung wurde zuerst von Boullay und Malaguti studirt. Letzterer fand, dass die stärkeren Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, diese Zersetzung am schnellsten bewirken, und dass z. B. mit einer Mischung von einem Theile concentrirter Schwefelsäure und 30 Theilen Wasser, worin man den Zucker auflöst und die dann gekocht wird, in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge des braunen Körpers erhalten werden kann; dass indess auch schwächere Säuren, wie die stärkeren organischen Säuren und selbst arsenige Säure, den Zucker in den braunen Körper umzuwandeln im Stande sind. Die angewandte Säure scheint hierbei keine chemische Wirkung auszuüben, sondern blofs durch sogenannte Katalyse zu wirken, wenigstens wird sie nachher im freien Zustande und in unverminderter Menge in der Flüssigkeit angetroffen. Der braune Körper entsteht unabhängig von dem Zutritt der Luft; wenn aber die Luft hinzutreten kann, so bildet sich aufserdem noch Ameisensäure, aber, nach Malaguti, nur als secundäres Product aus dem Sauerstoff der Luft und einem Theil der braunen Materie. Letztere, welche durch Abfiltriren und Waschen mit Wasser bis zur Entfernung der anhängenden Säure rein erhalten wird, ist, nach Malaguti, ein Gemenge von zwei Stoffen, von denen der eine die Natur

einer Säure hat und Ulminsäure genannt wurde, das andere dagegen indifferent ist und den Namen Ulmin erhielt [1]). Beide stimmen in der Farbe überein, aber ersterer nimmt bei der Abscheidung aus der Flüssigkeit die Form kleiner glänzender Schuppen an, während letzterer als pulverige Masse ausgeschieden wird. Behandelt man das Gemenge von beiden mit einer schwachen Kalilauge, so wird die Ulminsäure aufgelöst und kann dann durch eine Säure als brauner flockiger Niederschlag aus der Flüssigkeit gefällt werden. Sie reagirt schwach sauer und verliert durch längeres Kochen mit Wasser die Löslichkeit in Alkalien, indem sie in Ulmin übergeht. Darnach scheint es wahrscheinlich, dass direct aus dem Zucker nur Ulminsäure entsteht, und dass diese erst durch die Wärme zum Theil in Ulmin übergeht, womit auch die Angabe übereinstimmt, dass die Menge der Ulminsäure um so gröfser ist, je weniger hoch bei der Behandlung des Zuckers mit der Säure die Temperatur gesteigert wurde.

Die nächstfolgende und ausführlichste Untersuchung dieser Körper, durch welche die Angaben Malaguti's zum Theil berichtigt wurden, verdankt man Mulder [2]). Als Hauptresultat dieser Untersuchung stellt sich heraus, dass der Zucker bei der Behandlung mit Säuren allem Anschein nach gleichzeitig zwei verschiedenen Umwandlungsprocessen unterliegt. Der eine derselben besteht darin, dass der Rohrzucker zunächst die Elemente des Wassers aufnimmt und dadurch in unkrystallisirbaren (Frucht-?) Zucker übergeht, und dass dieser dann in Wasser und Glucinsäure zerfällt, welche letztere, wenn die Luft Zutritt hat, durch den Sauerstoff derselben zum Theil in Apoglucinsäure übergeführt wird, die der Flüssigkeit eine braune Farbe ertheilt (siehe d. Art. Glucinsäure). Bei dem zweiten Umwandlungsprocess zerfällt der Zucker in Ulminmaterie (Ulmin und Ulminsäure), Wasser und Ameisensäure, indem diese, nach Mulder, nicht auf Kosten der Luft, sondern aus den Bestandtheilen des Zuckers selbst gebildet wird. Wird, nach Mulder, die Zusammensetzung der Ulminmaterie $= C_{40}\ H_{16}\ O_{14}$ angenommen, so können 7 At. Rohrzucker ($C_{12}\ H_{11}\ O_{11}$) sich hierbei umsetzen in 2 At. Ulminsubstanz, 2 At. Ameisensäure und 43 At. Wasser. Uebrigens wird der Rohrzucker hierbei wahrscheinlich auch erst in unkrystallisirbaren Zucker verwandelt. Der Zersetzung in Glucinsäure und Wasser unterliegt immer der gröfsere Theil des Zuckers, und es hängt namentlich von der angewandten Temperatur ab, ob die zweite Zersetzungsweise sich auch mehr oder weniger geltend macht. Je stärker die Mischung erwärmt wird, desto reichlicher bildet sich die Ulminmaterie, und beim Kochen der Flüssigkeit wird daher die Menge derselben am gröfsten. Aufserdem begünstigt der Zutritt der Luft die Bildung derselben, was sich freilich mit der angenommenen Bildungsweise nicht vereinigen lässt; in einer flachen offenen Schaale bildet sie sich reichlicher und bei niedrigerer Temperatur, als in einem enghalsigen Kolben. Durch Kochen der Mischung im luftleeren Raume, wobei die Flüssigkeit 15 Stunden lang bei 74 — 76° kochte, gelang es Mulder, sogar ihre Bildung so

---

[1]) Aus der Rinde der Ulmen wird während des Sommers häufig eine schleimige Materie ausgesondert, aus welcher durch Einwirkung der Luft ein brauner absatzähnlicher Körper erzeugt wird. Diesen Schleim nannte man ursprünglich Ulmin, welche Benennung später auf die Absatzmaterien und dann auf andere ähnliche braune Stoffe überging.

[2]) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 36. S. 243.

gut wie ganz zu vermeiden, während eine gleiche Mischung an der Luft, derselben Temperatur ausgesezt, nach einiger Zeit Ulminmaterie absetzte. Aus einem anderen Versuch, in welchem Mulder die Mischung in einer Atmosphäre von Stickstoffgas, also bei 100°, kochen liefs, und wobei sowohl Ulminkörper als Ameisensäure entstanden, ergiebt sich indess, dass bei höherer Temperatur die Ulminsubstanz unabhängig vom Luftzutritt entstehe und also wenigstens für diesen Fall die gegebene Erklärung die richtige seyn kann. Ein anderer Umstand, welcher auf die relative Menge der Zersetzungsproducte Einfluss hat, ist die Concentration der Säure. Eine stärkere Säure begünstigt die Bildung des Ulmins, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze, die etwa mit dem Verhältniss von 1 — 1½ Theilen Schwefelsäure auf 15 Theile Wasser (für 5 Theile Zucker) zusammenfällt. Eine schwächere Säure liefert beträchtlich weniger Ulmin, eine stärkere dagegen nicht verhältnissmäfsig mehr, und lange fortgesetztes Kochen (mit Ersatz des verdampften Wassers) hat überhaupt mehr Einfluss auf die Vermehrung desselben, wie die Concentration der Säure. Bei dem angegebenen Verhältniss bilden sich von 100 Theilen Zucker im Mittel etwa 18 Theile trockene Ulminsubstanz.

Die durch die Wirkung der Säure auf den Zucker zunächst gebildeten Ulminkörper erleiden, nach Mulder, wenn die Luft zutreten kann, eine weitere Veränderung; durch den Sauerstoff der Luft wird ein Theil ihres Wasserstoffgehalts in Wasser verwandelt und ausgeschieden, und sie gehen dadurch in zwei neue Körper, Humin und Huminsäure, über, denen die Zusammensetzung $C_{40}H_{15}O_{15}$ zukommt. Beide haben eine schwarze oder schwarzbraune Farbe, während die Ulminkörper rein braun sind. Zu ihrer Entstehung ist, aufser dem Zutritt der Luft, erforderlich, dass die Flüssigkeit ziemlich stark, wenigstens bis über 80°, erhitzt wird, und dass sie ziemlich viel Säure enthält. Mulder scheint indess auch anzunehmen, dass bei Anwendung stärkerer Säure (worüber nichts Näheres angegeben ist) die Huminkörper direct aus dem Zucker entstehen können.

Die aus dem Zucker durch Säure gebildeten Ulminmaterien werden, nach Mulder, durch Behandlung mit Kalilösung von einander getrennt. Das hierbei ungelöst bleibende Ulmin wird zur Entfernung eines Rückhalts von Kali mit Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen, worauf es ein kastanienbraunes Pulver bildet. Die Ulminsäure wird aus der alkalischen Lösung durch eine Säure gefällt und erscheint dann als braune gallertähnliche Masse, die sich in einer Flüssigkeit, welche freie Säure oder schwefelsaures Kali enthält, nicht auflöst, von reinem Wasser dagegen gelöst wird. Auch die rohe Ulminmaterie fängt, sobald durch das Waschen die freie Säure entfernt ist, an sich in dem Waschwasser aufzulösen. Durch starkes Austrocknen verliert die gefällte Ulminsäure zum Theil ihre Löslichkeit in Alkalien, indem sie in Ulmin übergeht; dasselbe geschieht vollständiger durch Digeriren mit concentrirter Salzsäure. Andererseits scheint es, dass durch Alkalien nicht blofs die schon vorhandene Ulminsäure gelöst, sondern auch aus dem Ulmin Ulminsäure erzeugt wird, denn eine Ulminsubstanz, aus welcher verdünntes Alkali nichts mehr aufnimmt, wird von concentrirterem noch zum Theil als Ulminsäure aufgelöst. Beide Körper, das Ulmin und die Ulminsäure, halten sowohl das Wasser, wie einen Theil der Ameisensäure hartnäckig zurück, und müssen daher für die Analyse

bei hoher Temperatur getrocknet werden. In dem Zustande, wie sie sich aus der Zuckerlösung abscheiden, und bei 165⁰ getrocknet, haben sie, nach Mulder, beide die Zusammensetzung $C_{40}H_{16}O_{14}$, welche Formel als empirischer Ausdruck mit Mulder's Analysen ziemlich gut übereinstimmt. Das durch Alkali von der Ulminsäure befreite und bei 140⁰ getrocknete Ulmin hat dieselbe Zusammensetzung, die aus ihrer Lösung in Alkali gefällte, und bei 195⁰ getrocknete Ulminsäure besteht dagegen aus $C_{40}H_{14}O_{12}$, wornach bei der Verbindung mit Alkali 2 At. Wasser oder die Elemente desselben austreten, ohne nachher von der Ulminsäure, wenn sie frei wird, wieder aufgenommen zu werden. Es frägt sich indess, ob nicht das Ulmin oder die noch nicht mit einer Basis verbunden gewesene Ulminsäure bei 195⁰ auch noch Wasser verloren haben würde, und ob bei dieser Temperatur nicht auch schon eine partielle Zersetzung eintritt. In ihrer Verbindung mit Basen hat die Ulminsäure, nach Mulder, ebenfalls die Zusammensetzung $C_{40}H_{14}O_{12}$. Zur Bestimmung derselben diente die Analyse des ulminsauren Kalis, des ulminsauren Ammoniaks und des ulminsauren Silberoxyd-Ammoniaks. Ersteres, dessen Bereitung nicht näher angegeben ist, besteht aus $C_{40}H_{14}O_{12} . KO$. Das Ammoniaksalz, durch Auflösen der Ulminsäure in Ammoniak und Verdampfen zur Trockne dargestellt und bei 140⁰ getrocknet, hat die Zusammensetzung $C_{40}H_{14}O_{12} . NH_4O$; bei höherer Temperatur verliert es Ammoniak. Das Ammoniak-Silbersalz, durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt, bildet einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 140⁰ aus $C_{40}H_{14}O_{12} . NH_4O + C_{40}H_{14}O_{12} . AgO$ besteht. Die Analyse der aus dem Ammoniaksalz gefällten Blei- und Barytverbindung gab dagegen mit der angenommenen Formel nicht übereinstimmende Resultate. Jedenfalls scheint sich aus den Analysen Mulder's zu ergeben, dass die Ulminsäure 40 At. Kohlenstoff enthält, und dass ihr Gehalt an Wasserstoff im Verhältniss zum Sauerstoff gröfser ist, als dem Verhältniss, worin diese beiden Elemente Wasser bilden, entspricht.

Die Annahmen, welche Mulder hinsichtlich der Existenz und Zusammensetzung der Huminmaterien macht, stützen sich auf folgende Versuche: eine Mischung von 4 Th. Zucker, 1 Th. concentrirter Salzsäure und 10 Th. Wasser wurde an der Luft gekocht, bis das Ausgeschiedene eine schwarzbraune Farbe angenommen hatte, dann dasselbe abfiltrirt, gewaschen und mit Ammoniak behandelt. Dieses löste einen Theil mit dunkler, fast schwarzer Farbe auf, während ein anderer Theil zurückblieb, welcher bei der Analyse nahezu die Zusammensetzung des Ulmins zeigte. Die Ammoniaklösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand analysirt; aus den dabei gefundenen Zahlen entwickelt Mulder die Formel $C_{40}H_{12}O_{12} . NH_4O$, und nimmt an, dass dieser Körper huminsaures Ammoniak und die mit Basen verbundene Huminsäure nach der Formel $C_{40}H_{12}O_{12}$ zusammengesetzt sey. Ein Theil dieser Ammoniakverbindung wurde in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag, huminsaures Silberoxyd, enthielt kein Ammoniak und zeigte sich, bei 100⁰ getrocknet, nach der Formel $C_{40}H_{15}O_{15} . AgO$ oder $C_{40}H_{12}O_{12} . AgO + 3HO$ zusammengesetzt. Die aus dem Zucker durch Salzsäure gebildete Substanz hält er demnach für ein Gemenge von Ulmin und Huminsäure. In einem anderen Versuche, wo 5 Th. Zucker mit 1 Th. Schwefelsäure und 10 Th. Was-

ser gekocht wurden, bildete sich eine Materie, deren in Alkalien löslicher Theil die Zusammensetzung der Ulminsäure besafs, während der in Alkali unlösliche schwarz gefärbte Antheil bei der Analyse Zahlen gab, welche der Formel $C_{40}H_{15}O_{15}$ sich nähern, wonach Mulder ihn als Humin ansieht, und demselben diese Zusammensetzung beilegt. Diese Versuche sind die einzigen, welche den im Betreff der Huminsubstanzen von Mulder gemachten Annahmen zur Begründung dienen. Es scheint indess, dass sie durch dieselben nicht hinlänglich begründet sind, insofern die analysirte Materie, statt ein bestimmter ungemengter Körper, offenbar eben so gut Gemenge von Ulmin oder Ulminsäure mit einem daraus entstandenen, dunkler gefärbten Zersetzungsproduct seyn, und ein solches Gemenge bei der Analyse auch Zahlen geben konnte, die mit irgend einer Formel mehr oder weniger übereinstimmten. Um die Zusammensetzung der Huminmaterien sicherer zu bestimmen, erscheint es wenigstens als unerlässlich, Producte von verschiedenen Bereitungen zu analysiren und dabei eine übereinstimmende Zusammensetzung derselben nachzuweisen, so wie auch dieselben nochmals mit verdünnter Säure an der Luft zu kochen, und zu zeigen, dass sie dabei nicht weiter verändert werden, sondern eine constante Zusammensetzung annehmen. Dass letzteres, wenigstens bei Anwendung stärkerer Säure, nicht der Fall ist, hat Mulder selbst gefunden; durch Behandeln mit einer stärkeren Säure, z. B. durch Kochen mit gewöhnlicher Salzsäure, verwandeln sich die Huminsubstanzen nach ihm unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft und Bildung von Ameisensäure in eine ganz schwarze Materie, die in Alkali theils löslich, theils unlöslich ist. Diese Materie enthält mehr Kohlenstoff und weniger Sauerstoff wie die Huminsubstanz, bei ziemlich unverändertem oder vielleicht etwas vergröfsertem Wasserstoffgehalte. In demselben Sinne werden die Huminstoffe verändert durch Kochen mit concentrirter Kalilauge, ohne dass dazu der Luftzutritt nothwendig ist; es bildet sich dann auch eine schwarze Substanz von ähnlicher Zusammensetzung, die von dem Alkali gelöst und daraus durch Säure gefällt wird.

Gleich dem Zucker werden auch andere ihm in der Zusammensetzung ähnliche Körper, wie Gummi, Stärke etc., beim Kochen mit verdünnter Säure allmälig in humusartige Stoffe verwandelt, deren Bildung indess wahrscheinlich immer die Umwandlung in Zucker vorausgeht.

Dieselben Ulmin- und Humin-Materien, wie aus Zucker, bilden sich nach Mulder auch, wenn man Protein oder einen der sogenannten Proteinkörper, z. B. Eiweifs, mit Salzsäure behandelt. Das Protein, für welches Mulder die Formel $C_{40}H_{31}N_5O_{12}$ annimmt, zersetzt sich dabei nach ihm unter Zutritt von 2 At. Sauerstoff aus der Luft zunächst in Chlorammonium und in Ulmin und Ulminsäure, welche dann weiterhin in Humin und Huminsäure übergehen.

2) Humusartige Stoffe, gebildet durch Behandlung organischer Stoffe mit Alkalien. Eine grofse Anzahl sehr verschiedenartiger organischer Körper, z. B. die Gallussäure, die Cetrarsäure u. A., besitzt die Eigenschaft, in Berührung mit freiem Alkali sich in braune Materien zu verwandeln, die sich mit dem Alkali verbinden und bei deren Bildung gewöhnlich der Sauerstoff der Luft wesentlich mitwirkend ist. Die so entstandenen Materien sind zum Theil wenig oder gar nicht näher untersucht, und es wird in Betreff ihrer auf die Körper, aus denen sie entstehen, verwiesen. Zucker, Gummi, Stärke

und andere Stoffe von ähnlicher Zusammensetzung erleiden, nach Malaguti, durch Kochen mit einer Alkalilösung dieselbe Veränderung wie durch Säuren; es bildet sich ein brauner, der Huminsäure ähnlicher Körper, und wenn die Luft Zutritt hat, entsteht zugleich Ameisensäure. Am leichtesten erleidet diese Veränderung der Traubenzucker, dessen braunes Zersetzungsproduct den Namen Melasinsäure erhalten hat (s. d. Art. und d. Art. Glucinsäure) Pflanzenfaser, z. B. Sägespäne, wird durch concentrirte Alkalilösung in ähnlicher Weise verändert, jedoch sehr langsam, und das Alkali zersetzt dabei zunächst die incrustirende Materie. Beim Erhitzen der Holzfaser mit geschmolzenem Kalihydrat entstehen, nach Peligot[1]), Ameisensäure und weiterhin unter Entwickelung von Wasserstoffgas Oxalsäure; zugleich bildet sich ein brauner Körper, der auch Ulminsäure und Huminsäure genannt worden ist, und welcher, wenn die Einwirkung so lange fortgesetzt wurde, bis ein Theil von ihm unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von Oxalsäure wieder zerstört ist, nach Peligot, 72,5 Kohlenstoff, 6,0 Wasserstoff und 22,5 Sauerstoff enthält.

3) Humusartige Stoffe, entstanden durch Fäulniss und Verwesung organischer Körper. Wurzeln, Blätter, Holz und alle Theile abgestorbener Pflanzen verlieren, wenn sie gewissen, einer solchen Veränderung günstigen Einflüssen ausgesetzt sind, allmälig ihre Structur und ihren Zusammenhang und verwandeln sich in eine zerreibliche, erdige, mehr oder weniger dunkelbraun gefärbte Masse. Thierische Stoffe, denselben Einflüssen ausgesetzt, lassen, nachdem die erste, gewöhnlich von der Entwickelung übelriechender Producte begleitete Periode ihrer Fäulniss beendet ist, meist eine ähnliche Masse als Rückstand. Die so gebildete Masse nennt man im Allgemeinen Moder, oder wenn sie in der obersten Erdschicht durch Zerstörung theils der dem Erdboden verbliebenen Pflanzenreste, theils der ihm zugeführten Düngerstoffe gebildet ist, Humus. Die Einflüsse, welche diese Veränderung der organischen Stoffe bedingen, sind im Allgemeinen dieselben, wie die, welche überhaupt den Eintritt der Fäulniss vermitteln, also vorzüglich Gegenwart von Wasser und einer gewissen Menge Luft, und ein gewisser weder zu hoher noch zu niedriger Wärmegrad. Die verschiedenen organischen Stoffe erleiden diese Veränderung ungleich rasch; die in Wasser löslichen erleiden sie rascher wie die unlöslichen, und Stoffe wie die Harze, die Fette und andere von ähnlicher Beschaffenheit widerstehen ihr zum Theil sehr lange, so dass sie oft mehr oder weniger unverändert dem Humus beigemengt sind und durch Alkohol oder Aether daraus ausgezogen werden können. Aufserdem hängt der Grad der Zersetzbarkeit hauptsächlich von der Zusammensetzung ab; sie zersetzen sich im Allgemeinen um so rascher, je complexer ihre Zusammensetzung ist, d. h. je gröfser die Anzahl sowohl der Elemente, welche sie enthalten, wie der Atome, die von diesen Elementen in die Verbindung eingehen. Die stickstoffhaltigen Materien, welche meist auch Schwefel oder Phosphor, oder beide enthalten, unterliegen daher dieser Veränderung am schnellsten; hat sie einmal mit diesen begonnen, so ergreift sie auch die stickstofffreien Körper und die Zersetzung derselben schreitet nun weit rascher fort, als wenn sie für sich den dieselbe begünstigenden Umständen ausgesetzt

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 18. S. 188.

werden. Deshalb fault z. B. Holz leichter, wenn es noch seine zum Theil stickstoffhaltigen Saftbestandtheile enthält, als wenn ihm diese zuvor durch Extraction entzogen wurden. Die Zersetzung der Stoffe von mehr complexer Zusammensetzung scheint also den einfacher zusammengesetzten gewissermafsen den Impuls zur Zersetzung zu geben, und ist für den Beginn derselben, wenn nicht nothwendige Bedingung, doch jedenfalls sehr förderlich. Ist die Zersetzung einmal eingetreten, so üben die in Zersetzung begriffenen Materien überhaupt denselben Einfluss auf die noch nicht zersetzten aus; ist z. B. ein Stück Holz an einer Stelle in Fäulniss gerathen, so ergreift diese auch leichter als sonst die übrigen noch gesunden Theile, und selbst anderes Holz, welches sich in der Nähe befindet, wird, wenn die Umstände im Uebrigen es begünstigen, davon angesteckt. Vielleicht hängt mit diesen räthselhaften Erscheinungen die von Saussure entdeckte Thatsache zusammen, dass der Humus das Vermögen besitzt, aus einem Gemenge von Wasserstoff- und Sauerstoffgas diese Gasarten zu verdichten und zur Wasserbildung zu veranlassen (vergl. den Artikel Fäulniss und Gährung).

Die Bildung des Humus aus den organischen Körpern erfolgt durch einen chemischen Process, der zwar im Einzelnen noch sehr wenig bekannt ist, welchem aber allem Anscheine nach die Einrichtung der Natur zu Grunde liegt, dass alles Organische zuletzt in unorganische Verbindungen, also hauptsächlich in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, zerfallen muss, um in diesen wieder neuen Generationen lebender Wesen das Material für ihre Entstehung und Ausbildung zu liefern. In diese Verbindungen zerfallen die organischen Körper nicht auf einmal, sondern, indem gewisse Mengen ihrer Elemente austreten, entstehen aus ihnen zunächst neue organische Stoffe, die wahrscheinlich vermöge ihrer einfacheren oder jedenfalls anders beschaffenen Zusammensetzung den vorhandenen zersetzenden Einflüssen einen gröfseren Widerstand leisten; indem diese sich weiter und vielleicht in anderer Art wie die ursprünglichen Körper zersetzen, können aus ihnen wieder andere entstehen, und so kann vielleicht ein organischer Stoff, bevor er ganz in unorganische Producte zerfällt, eine Reihe von Zwischenproducten bilden, in denen die Elemente in immer einfacheren und stabileren Verhältnissen vereinigt sind. Ein solches Zwischenproduct, welches sich in seiner Weise beständig zersetzt und verändert, ist auch der Humus. Der bis zu seiner Bildung stattfindende Vorgang ist nicht näher ermittelt, und kann bei verschiedenen Körpern und unter verschiedenen Umständen sehr verschieden seyn; der Hauptsache nach aber besteht er darin, dass die einzelnen Elemente ihren gegenseitigen Verwandtschaften und ihrem Streben, einfachere Verbindungen zu bilden, folgen, und dass Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, so wie Phosphor und Schwefel, indem sie mehr zur Bildung gasförmiger Verbindungen geneigt sind, zunächst und in verhältnissmäfsig gröfserer Menge entweichen wie der Kohlenstoff, so dass ein an Kohlenstoff relativ reicheres Product zurückbleibt. Hat die Luft bei dieser Veränderung nur beschränkten Zutritt, in welchem Falle man sie vorzugsweise Fäulniss nennt, so verbinden sich die austretenden Elemente nur unter einander oder mit den Bestandtheilen des Wassers, und bilden theils unorganische Stoffe, wie Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, Wasserstoff, Schwefel- und Phosphorwasserstoff, Ammoniak, theils Stoffe, die

noch, nach dem System der organischen Natur zusammengesetzt sind, wie Ameisensäure, Essigsäure (z. B. in Torfmooren) und die noch ganz unbekannten gasförmigen Materien, welche im Verein mit Schwefel- und Phosphorwasserstoff in der Nähe der faulenden Körper oft einen so widerwärtigen Geruch verbreiten, und die dann durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft allmälig in unorganische Stoffe zerfallen. Kann dagegen die Luft zu allen Theilen der in Zersetzung begriffenen Materie hinzutreten, in welchem Fall man die Zersetzung eine Verwesung nennt, so findet weniger die Bildung wasserstoffreicher und riechender Producte Statt, obgleich sie, namentlich bei den Stoffen von complexer Zusammensetzung, dennoch im Anfange nicht ganz beseitigt ist; es tritt in diesem Fall gewissermafsen eine langsame Verbrennung ein, der Sauerstoff der Luft wird in grofser Menge absorbirt, und der austretende Wasserstoff und Kohlenstoff verbinden sich theils mit ihm, theils mit dem Sauerstoff der verwesenden Materie selbst, ganz oder gröfstentheils zu Wasser und Kohlensäure. Der Stickstoff verwandelt sich auch hier in Ammoniak, welches theils in Verbindung mit Kohlensäure von Wasser aufgelöst oder in Gasform in die Luft geführt wird, theils mit gebildetem säureartigen Humus oder mit den Säuren der vorhandenen unorganischen Salze oder mit aus dem Phosphor und Schwefel entstandener Phosphor- und Schwefelsäure sich verbindet, oder auch, wenn kohlensaure Alkalien oder Erden zugegen sind, zur Bildung salpetersaurer Salze Veranlassung giebt. Enthielt die verwesende Substanz organische Stoffe in Verbindung mit unorganischen Basen, so werden dieselben ebenfalls zerstört und die Basen verwandeln sich theils in kohlensaure Salze, theils gehen sie mit den Humusstoffen Verbindungen ein, die sich ihrerseits weiter zersetzen. Durch vorhandene basische Stoffe wird die Zerstörung der organischen Materie beschleunigt, was sich durch eine Art von prädisponirender Verwandtschaft, indem solche Stoffe erst mit dem Humus und dann mit der Kohlensäure sich zu verbinden streben, einigermafsen erklären lässt. Hierauf scheint die Wirksamkeit von Kalk, Asche etc., wenn man diese auf die Felder trägt, zum Theil zu beruhen. Sind verschiedene Theile der in Zersetzung begriffenen Substanz dem Luftzutritt in verschiedenem Maafse ausgesetzt, so kann gleichzeitig in gewissen Theilen die Fäulniss, in anderen die Verwesung vorherrschen. Bei der Bildung und Veränderung des Humus in gewöhnlichem bearbeiteten Boden, bildet wohl immer die Verwesung den vorherrschenden Process; die Auflockerung des Bodens durch Bearbeitung dient dazu, diese Verwesung, also das Zerfallen in Wasser, Kohlensäure und Ammoniak zu befördern, und bildet dadurch, abgesehen von anderen günstigen Wirkungen, eins der wirksamsten Mittel, die Fruchtbarkeit des Bodens zu erhöhen, insofern jene drei Stoffe von der Pflanze aufgenommen und zur Bildung ihrer Bestandtheile verwendet werden. Bei der Zerstörung der Pflanzenstoffe an sumpfigen oder beständig von Wasser bedeckten Stellen ist dagegen die Zersetzung vorherrschend eine Fäulniss. Als flüchtiges Product entweicht dabei u. a. Sumpfgas und der Rückstand bildet einen braunen oder durch erdige Beimengungen anders gefärbten Schlamm, der sich oft durch die Eigenschaft auszeichnet, auf die Haut einen gewissen Reiz auszuüben und die Bildung eines Ausschlags zu bewirken, weshalb er an manchen Orten zu sogenannten Schlammbädern benutzt wird. Hierher gehörende und zum Theil zugleich durch andere Einwirkungen veränderte Producte

sind auch der Torf, die Braunkohle und die Steinkohle, hinsichtlich deren im Uebrigen auf die betreffenden Artikel verwiesen wird.

Da die Stoffe, welche der Humusbildung unterliegen, von sehr gemengter und mannigfacher Beschaffenheit sind und verschiedene organische Stoffe wahrscheinlich auch verschiedene Producte geben; da ferner die verschiedenen Stoffe ungleich rasch verändert werden, und demnach die weiter in der Zersetzung vorgeschrittenen Producte des einen mit den erst weniger oder noch gar nicht veränderten Resten des anderen sich mischen, so scheint es auf den ersten Blick, dass der Humus ein Gemenge vieler verschiedener Stoffe seyn muss. Bei näherer Betrachtung ergiebt sich indess, dass seine Zusammensetzung vielleicht einfacher ist, als es hiernach den Anschein hat. Die Stoffe, welche die Hauptmasse aller Pflanzentheile bilden, wie Cellulose, Gummi, Stärke, Zucker u. a., sind einander in der Zusammensetzung sehr ähnlich; sie enthalten sämmtlich Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss des Wassers, und können also gewissermafsen als Verbindungen von Kohlenstoff mit mehr oder weniger Wasser angesehen werden. Es bedarf also bei ihnen nur der Aufnahme oder des Austretens von Wasser, um in einander überzugehen und dann durch einen gleichen Process bei ihrer Umwandlung in Humus ein und dasselbe Product zu geben. Ein ähnliches Verhältniss findet bei den allgemein verbreiteten stickstoffhaltigen Körpern des Pflanzen- und Thierreichs, den sogenannten Proteinstoffen, wie Casein, Fibrin etc., Statt; auch sie können wegen der Aehnlichkeit in der Zusammensetzung leicht in einander übergehen und bei der Humusbildung durch einen gleichen Vorgang dasselbe Product zurücklassen. Gleiches gilt vielleicht noch von anderen Körpergruppen, kurz, es erscheint nicht unmöglich, dass aus den so sehr verschiedenen organischen Materien, nachdem sie die ersten Stadien der Zersetzung in abweichender Art durchlaufen haben, Körper gebildet werden, die einander in der Zusammensetzung mehr und mehr ähnlich sind, und das demnach aus einer Gruppe ursprünglich verschiedener Stoffe bei der Humusbildung ein und dasselbe Product entstehen kann. Die aus verschiedenen Körpergruppen entstandenen Materien können auch vielleicht bei ihrer weiteren Zersetzung sich in der Zusammensetzung mehr und mehr nähern und so als Endresultat ein gemeinschaftliches Product liefern, welches dann der weiteren Veränderung unterliegt. Nach dieser Ansicht, welche indess eine blofse Hypothese ist, würde die Art der Zersetzung in demselben Maafse gleichförmiger werden, als die Veränderung weiter fortschreitet. Die Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht gründet sich theils auf die schon angeführte Voraussetzung, dass bei der Fäulniss und Verwesung die zurückbleibenden Elemente sich in immer einfacheren und stabileren Verhältnissen verbinden, dass also in dem Maafse, als die Zersetzung fortschreitet, eine immer gröfsere Anzahl von Verbindungsarten und Verbindungsverhältnissen ausgeschlossen wird, theils auf den Umstand, dass aus so sehr verschiedenen Körpern und durch verschiedene zersetzende Ursachen Stoffe gebildet werden, die unter einander und mit den Humusstoffen die gröfste Aehnlichkeit haben, und die eben deshalb sich immer zu bilden scheinen, weil sie in ihrer Zusammensetzung eine grofse Stabilität besitzen und deshalb zersetzenden Wirkungen besser als andere Stoffe widerstehen können. Soll auch damit nicht behauptet werden, dass alle diese Materien identisch sind, so ist es doch gut, im

Auge zu behalten, dass ihrer Aehnlichkeit und ihrer häufigen Bildung eine allgemeine Ursache zu Grunde zu liegen scheint.

Wird auf die Einzelnheiten bei der Vermoderung nicht weiter eingegangen, sondern blofs gefragt, in welchem Sinne sich dabei die Zusammensetzung des Ganzen verändert, so kann diese Frage einigermafsen nach Versuchen beantwortet werden. In faul gewordenem Eichenholz, welches aus dem Innern eines hohlen Eichenstammes genommen worden war und eine dunkelbraune Farbe besafs, fanden Will und Meyer 56,21 Proc. Kohlenstoff und 4,86 Proc. Wasserstoff. Ein anderes Stück von lichtbrauner Farbe enthielt 53,56 Proc. Kohlenstoff und 5,16 Proc. Wasserstoff. Aus diesen Analysen, verglichen mit denen des unveränderten Holzes (s. d. Art. Holz), ergiebt sich, dass bei der Vermoderung des Holzes der Kohlenstoffgehalt relativ gröfser wird, der Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff dagegen abnimmt, und zwar letzterer in weit gröfserem Verhältniss als ersterer. Andererseits fand Saussure, dass vermoderndes Holz, eben so wie Humus, aus der Luft Sauerstoffgas absorbirt und ein dem Volumen desselben gleiches Volum Kohlensäure entwickelt. Hieraus scheint zu folgen, dass der Vorgang wesentlich darin besteht, dass ein Theil des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff der Luft Kohlensäure bildet, und dass zugleich Antheile von Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser verbinden und als solches austreten, ferner, da der procentische Kohlenstoffgehalt gröfser wird, dass der letztere Vorgang den ersteren überwiegt. Wahrscheinlicher ist indess, in Rücksicht auf die gröfsere Verbrennlichkeit des Wasserstoffs, die Annahme, dass der Sauerstoff der Luft sich mit dem Wasserstoff verbindet, und dass der Sauerstoff der gebildeten Kohlensäure aus dem Holze herstammt. Dies erfordert freilich, wenn die Beobachtung von Saussure richtig ist, die weitere Annahme, dass für je 1 At. gebildeter Kohlensäure 2 Aeq. Wasserstoff oxydirt werden, woraus, wenn nicht etwa eine Aufnahme und Zersetzung von Wasser mit zu Hülfe genommen wird, folgen würde, dass der vermodernde Körper immer ärmer an Wasserstoff und Sauerstoff und immer reicher an Kohlenstoff werde, und zuletzt eine gewisse Menge Kohlenstoff als Rückstand lasse. So einfach und im Verlaufe der Zersetzung sich gleichbleibend ist indess der Vorgang wohl nicht, und man darf bis auf weitere Versuche annehmen, dass das von Saussure gefundene Resultat mehr ein zufälliges war, und dass es zwar für gewisse Perioden der Zersetzung, aber nicht für alle Geltung hat. Mit dem Resultat der Mulder'schen Versuche, nach welchem beim Uebergang des Ulmins in die Huminkörper gar keine Kohlensäure gebildet, sondern nur Wasserstoff oxydirt und dem Rest aufserdem noch Sauerstoff hinzugefügt wird, steht es jedenfalls ganz im Widerspruch.

Um von einem in der Vermoderung weit vorgeschrittenen Körper und seiner Zusammensetzung ein allgemeines Bild zu geben, mag eine von Braconnot ausgeführte Untersuchung von Getreide, welches, vielleicht Jahrhunderte lang, in einem durch Erde verschütteten feuchten Gewölbe gelegen hatte und zufällig wieder aufgefunden wurde, hier eine Stelle finden. Die Körner hatten zwar ihre Gestalt und den Glanz der Oberhaut beibehalten, aber sie waren schwarz und zerfielen bei dem geringsten Druck zu einem schwarzen Pulver. Beim Behandeln mit heifsem Wasser gaben sie eine gelbe Flüssigkeit, die nach dem Abdampfen eine braungelbe Masse zurückliefs, welche aus salpetersaurer Kalkerde und salpetersaurem Kali, etwas Chlorkalium und Chlornatrium

und einer geringen Menge organischer Materie bestand. Aus den mit Wasser ausgezogenen Körnern wurde durch Alkohol eine Spur einer braungelben Substanz aufgelöst, die nach dem Verdunsten des Alkohols zurückblieb und eine wachsähnliche Consistenz hatte. Die Körner wurden darauf mit einer schwachen Kalilösung erwärmt und das darin Lösliche vollständig ausgezogen; die Lösung war schwarzbraun und gab mit Säuren einen eben so gefärbten Niederschlag. Die mit Alkali behandelten Körner wurden nun mit Salzsäure ausgezogen, welche Kalkerde, Eisenoxyd und phosphorsaure Kalkerde daraus auflöste, und dann aufs Neue mit Kali behandelt, welches wieder eine grofse Quantität der schwarzbraunen Materie daraus auflöste, welche demnach in den Körnern mit den Basen verbunden gewesen war. Nach allen diesen Behandlungen blieb endlich eine schwarze, der Kohle ähnliche, unlösliche Materie als Rückstand, deren Gewicht 30 Procent von dem der Körner betrug.

Es bleibt nun übrig, den Humus, wie er in der Acker- oder Dammerde enthalten ist, einer speciellen Betrachtung zu unterwerfen. Dabei handelt es sich jedoch nur darum, die Ergebnisse, welche die bisherigen Untersuchungen darüber geliefert haben, zusammenzustellen, und es ist dabei im Voraus zu bemerken, dass die Kenntniss des Humus noch sehr mangelhaft ist. Unter den älteren Untersuchungen über den Humus sind die von Saussure, Sprengel und Berzelius die wichtigsten; in neuerer Zeit haben vorzüglich Mulder und Hermann sich mit der Untersuchung desselben beschäftigt. Nach den Versuchen der ersteren Chemiker besteht die Hauptmasse des Humus aus einem säureartigen und einem indifferenten Körper, von denen der erstere Huminsäure, der letztere Humin genannt wurde. Das Humin geht durch den Einfluss von Salzbasen zum Theil in Huminsäure über, und vielleicht ist dieselbe überhaupt auf diese Weise aus dem Humin entstanden. Ein Theil des Humins ist jedoch in alkalischen Flüssigkeiten unlöslich und hat eine dunkle, fast schwarze Farbe; er wurde mit dem Namen Humuskohle belegt. Neben diesen Stoffen, die schon von Saussure und Sprengel unterschieden und untersucht wurden, fand Berzelius noch zwei andere, denen er, weil er sie auch in gewissen Quellwässern gefunden hatte, die Namen Quellsäure und Quellsatzsäure gab. Die hauptsächlichsten Angaben über diese Körper sollen, aus Berzelius' Lehrbuch der Chemie IV. Aufl. Bd. 8. entlehnt, hier wieder gegeben werden.

Huminsäure, Humin und Huminkohle. Extrahirt man Dammerde mit Wasser, so löst dieses neben den löslichen Salzen des Bodens Quellsäure und eine gewisse Menge Humin oder Huminsäure daraus auf. Die Lösung ist gelb und liefert durch Verdunsten im Wasserbade ein gelbes Extract, das sog. Humusextract, welches beim Behandeln mit wenigem Wasser sich nicht klar wieder auflöst, sondern einen braunen absatzähnlichen Stoff ungelöst lässt. Dieser Stoff besteht hauptsächlich aus Quellsatzsäure, welche beim Verdunsten der Lösung durch den Sauerstoff der Luft aus der Quellsäure gebildet wird. Das Extract liefert bei der trockenen Destillation unter den Producten Ammoniak, was Berzelius von einem Stickstoffgehalt der Quellsäure und Quellsatzsäure ableitet, und seine Lösung im Wasser reagirt sauer. Wird die mit Wasser ausgelaugte Erde mit einer verdünnten Alkalilösung behandelt, so färbt diese sich braun und löst eine gewisse Menge Hu-

minsäure auf; der gröfste Theil derselben ist jedoch in der Erde meistens mit Kalkerde und anderen Basen verbunden und kann durch das Alkali erst ausgezogen werden, nachdem diese Basen zuvor durch Behandlung mit Salzsäure von der Huminsäure getrennt und aufgelöst wurden. Das Alkali löst aufser der Huminsäure auch Quellsäure und Quellsatzsäure auf, diese bleiben indess, nach Mulder, wenn die Lösung mit einem Ueberschuss von Salzsäure vermischt wird, in der sauren Flüssigkeit gelöst, während die Huminsäure dadurch gefällt wird. Die ausgeschiedene Huminsäure bildet einen gelatinösen Niederschlag, welcher beim Trocknen stark zusammenschrumpft, und dunkelbraune, fast schwarz gefärbte, auf dem Bruch glasartig glänzende Klumpen bildet. Sie hat einen säuerlich zusammenziehenden Geschmack und reagirt auf Lackmuspapier stark sauer, was nicht von einem Gehalt an der zur Fällung angewandten Säure herrührt. Bei unvollständiger Fällung durch Säure enthält der Niederschlag dagegen eine gewisse Menge Alkali. Die frisch gefällte Huminsäure ist im Wasser, welches freie Säure enthält, unlöslich, so dass nach der Fällung die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint; sobald aber beim Auswaschen die freie Säure entfernt ist, fängt sie an sich zu lösen, und reines Wasser kann bis zu $^{2}/_{3}$ Proc. seines Gewichts von ihr auflösen. Die Lösung ist gelb-braun, und die Huminsäure wird durch freie Säure, jedoch nicht durch Kohlensäure, daraus wieder ausgeschieden. Nach dem vollständigen Austrocknen hat sie jedoch diese Löslichkeit in Wasser verloren. Von Alkohol wird die Huminsäure schwer und unvollständig aufgelöst. Die Auflösung röthet Lackmus, was der ungelöste Theil nicht thut, obschon er in Alkali löslich ist. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Huminsäure mit schwarzer Farbe gelöst und unter Entwickelung von schwefliger Säure verkohlt. Von Salpetersäure wird sie unter Bildung von Stickoxyd- und Kohlensäuregas gelöst; die Lösung enthält Oxalsäure und sogenannten künstlichen Gerbstoff. Bei der trockenen Destillation wird sie mit Zurücklassung metallisch glänzender Kohle und Bildung der gewöhnlichen Zersetzungsproducte zerstört.

Mit den Alkalien bildet die Huminsäure lösliche Verbindungen, welche, wenn man das Alkali mit einem Ueberschuss von Huminsäure in Berührung bringt, vollkommen neutral erhalten werden können. Von den kohlensauren Alkalien wird die Huminsäure nicht immer gelöst; wenn es aber geschieht, so verwandelt sich das Alkali halb in huminsaures und halb in doppelt-kohlensaures Salz, welches letztere beim Kochen zersetzt wird, und bei Ueberschuss an Huminsäure ganz in huminsaures Salz verwandelt werden kann. Beim Verdunsten bleibt das huminsaure Alkali als eine schwarze glänzende, leicht zerreibliche, schwach bitter schmeckende Masse zurück. Wird eine Auflösung von Huminsäure in überschüssigem Kali der Luft ausgesetzt, so absorbirt sie Sauerstoff, und nach einiger Zeit ist das Alkali zum Theil kohlensauer geworden. Die Verbindung der Huminsäure mit den alkalischen Erden sind braune Niederschläge, welche beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit einer Auflösung des Erdsalzes gefällt werden. Sie sind in feuchtem Zustande in geringem Grade in Wasser löslich, verlieren aber diese Löslichkeit durch Austrocknen. Das Barytsalz wird, nach Sprengel's Versuchen, von 5200, das Kalksalz von 2000, und das Talkerdesalz von 160 Thl. kalten und von etwas weniger heifsen Wassers aufgelöst. An der Luft werden sie verändert, wobei die Basis

sich zum Theil in kohlensaures Salz verwandelt. Die Thonerdeverbindung, durch Fällung aus Alaun erhalten, ist ein Niederschlag, welcher in 4200 Thl. Wasser löslich ist und auch von kaustischen und kohlensauren Alkalien, selbst von Ammoniak, in grofser Menge gelöst wird. Eisenoxydsalze geben in huminsaurem Alkali einen starken Niederschlag, auflöslich in 2300 Thl. Wasser und leicht löslich in kaustischen und kohlensauren Alkalien. In der Auflösung von huminsaurem Eisenoxyd wird, nach Sprengel, das Eisen durch Blutlaugensalz, Schwefelwasserstoff oder Gerbsäure nicht eher angezeigt, als bis es durch eine Säure frei gemacht ist. Das Blei- und Kupfersalz sind beide in Alkalien löslich, und aus der Lösung des ersteren soll durch Schwefelwasserstoff das Blei nicht gefällt werden.

Nach Berzelius hat die Huminsubstanz, so wie sie im Boden vorkommt, keine saure Reaction, sondern ist ein ganz neutraler Körper; die saure Reaction erlangt sie erst, wenn sie mit einer Basis verbunden und durch eine Säure wieder davon abgeschieden wird, wobei sie in Huminsäure übergeht. Die in freiem Zustande im Boden enthaltene Huminmaterie scheint überhaupt das auszumachen, was Berzelius Humin nennt, wonach blofs der mit Basen verbundene Antheil als Huminsäure betrachtet würde. Was man Humuskohle nannte, ist eine schwarze oder schwarzbraune Substanz, welche, gemengt mit Sand, Thon und anderen Gemengtheilen der Erde, nach dem vollständigen Ausziehen derselben mit Salzsäure und Alkali ungelöst bleibt. Sie ist in allen Flüssigkeiten unlöslich, wird aber, nach Saussure, durch längere Einwirkung der Luft und des Wassers, wobei Kohlensäure erzeugt wird, in Alkali löslich, aus welchem sie dann durch Säure als Huminsäure gefällt wird. Beim Erhitzen an der Luft brennt sie wie Zunder, ohne eine Flamme zu geben.

Quellsäure (Humusquellsäure, *acidum crenicum*) und Quellsatzsäure (Apokrensäure, *acidum apocrenicum*). Diese Körper wurde von Berzelius zuerst bei der Untersuchung des Wassers der Porla-Mineralquelle in Ostgothland aufgefunden, welchem Umstand sie ihren Namen verdanken. Sie scheinen allgemeine und sehr verbreitete Zersetzungsproducte organischer Stoffe zu seyn. Aufser im Humus und im faulen Holz, so wie in manchen Wässern, finden sie sich, nach Berzelius, hauptsächlich in dem aus mehreren eisenhaltigen Wässern abgesetzten Ocker und in natürlichen Ockerarten und Sumpferzen, in Gestalt eines basischen Eisensalzes. In Verbindung mit Kieselsäure sind sie im Bergmehl und Polirschiefer enthalten, wo sie wahrscheinlich durch Fäulniss der Thierchen, aus deren zurückgebliebenen Panzern diese Stoffe hauptsächlich bestehen, entstanden sind. Zu ihrer Darstellung bedient man sich am besten einer dieser Materien. Der zerriebene Ocker oder das Sumpferz wird zu diesem Zweck mit einer Lösung von kaustischem Kali gekocht, bis das Ungelöste, welches immer einen Theil der Säuren zurückhält, ein flockiges Ansehen wie Eisenoxydhydrat angenommen hat. Aus dem Bergmehl oder Polirschiefer werden die Säuren dagegen mit Ammoniak ausgezogen, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand wieder in Wasser gelöst, um etwa mit aufgelöste Kieselsäure abzuscheiden. Die filtrirte Kali- oder Ammoniak-Lösung wird dann mit Essigsäure übersättigt, so dass sie deutlich sauer reagirt, und hierauf mit einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd vermischt. Dadurch wird die Quellsatzsäure in

Verbindung mit Kupferoxyd als brauner Niederschlag gefällt, während das quellsaure Kupferoxyd, welches grün ist, in der freien Säure gelöst bleibt. Ist der Niederschlag nicht rein braun, sondern grünlich, so muss zu diesem Zweck noch mehr Säure zu der Flüssigkeit hinzugefügt werden. Das quellsatzsaure Kupferoxyd wird abfiltrirt und ausgewaschen, das Waschwasser aber nicht mit der übrigen Flüssigkeit vereinigt, weil der Niederschlag sich in demselben in geringer Menge auflöst. Die filtrirte Flüssigkeit wird bis zur Sättigung der Säure mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, welches auch in geringem Ueberschuss hinzugefügt werden kann, und dann mit überschüssigem essigsauren Kupferoxyd gelinde, z. B. bis 50°, erwärmt, wodurch das quellsaure Kupferoxyd als graugrüner Niederschlag abgeschieden wird. Die Flüssigkeit nimmt dabei, wenn alle Quellsäure ausgeschieden ist, eine rein blaue Farbe an; ist sie noch grün gefärbt, so muss, um den Rest der Quellsäure auszuscheiden, das Erwärmen fortgesetzt oder noch kohlensaures Ammoniak hinzugefügt werden. Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag wird mit wenig Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, dann die Mischung in eine zu verschliefsende Flasche gegossen und in derselben 24 Stunden oder so lange stehen gelassen, bis das Schwefelkupfer sich abgesetzt hat, weil ohne diese Vorsicht die Flüssigkeit sich nicht klar filtriren lässt. Die nun filtrirte gelbe Flüssigkeit wird im luftleeren Raum zur Trockne verdunstet, wobei eine dunkelgelbe gesprungene Masse zurückbleibt, die neben Quellsäure noch quellsaure Salze von Kalkerde, Talkerde und Manganoxydul enthält, welche wahrscheinlich mit dem Kupfersalz gefällt wurden. Diese werden abgeschieden, indem man die Masse mit wasserfreiem Alkohol behandelt, welcher nur die Quellsäure nebst einer Spur quellsaurer Talkerde daraus auflöst. Die Alkohollösung wird, da sie sich an der Luft rasch dunkel färbt, im luftleeren Raum zur Trockne verdunstet, der Rückstand wieder in Wasser gelöst, und diese Lösung portionenweise mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, so lange der dadurch entstehende Niederschlag nach dem Umschütteln noch braun erscheint. Dieser Niederschlag wird gebildet durch einen Antheil Quellsatzsäure, womit die Quellsäure noch verunreinigt ist und die sich zum Theil während der Behandlung gebildet hat. Sobald auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd kein brauner Niederschlag mehr gebildet wird, sondern der entstehende Niederschlag sich entweder ganz wieder auflöst oder nur eine schwache grüngelbe Farbe zeigt, wird die Flüssigkeit filtrirt und dann die Quellsäure durch basisch essigsaures Bleioxyd daraus niedergeschlagen. Dieser Niederschlag wird endlich wieder mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die filtrirte fast farblose Flüssigkeit im luftleeren Raum verdunstet, wobei möglichst reine Quellsäure zurückbleibt. Sie erscheint in diesem Zustande als eine in dünnen Schichten farblose, in dickeren blassgelbe Masse, welche nicht krystallisiren kann, und durch Austrocknen hart, rissig und undurchsichtig wird. Sie besitzt keinen Geruch, aber einen schwach sauren Geschmack, und Lackmuspapier wird von ihr stark geröthet. Von Wasser und von Alkohol wird sie in allen Verhältnissen aufgelöst; beim Verdunsten an der Luft färbt sich diese Lösung, namentlich die in Alkohol, dunkel, durch Bildung von Quellsatzsäure. In höherer Temperatur wird die Quellsäure zersetzt, wobei eine blasig aufgetriebene schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt und brenzliche Producte entweichen, welche mit Kali Am-

moniak entwickeln, wonach Berzelius annimmt, dass die Quellsäure unter ihren Bestandtheilen Stickstoff enthält.

In Berührung mit Salzbasen verändert sich die Quellsäure mit ähnlicher Schnelligkeit wie die Gerbsäure, und verwandelt sich dabei unter Mitwirkung der Luft in Quellsatzsäure. Vermischt man z. B. ihre schon etwas gefärbte Lösung mit Alkali, so färbt sie sich augenblicklich dunkler, und durch Verdunsten dieser Mischung an der Luft erhält man einen schwarzbraunen Rückstand. Daher werden auch die quellsauren Salze, obschon in reinem Zustande farblos, selbst beim Austrocknen im luftverdünnten Raum mehr oder weniger gelblich erhalten. Die gebildete Quellsatzsäure kann durch Kohle nicht entfernt werden, aber durch die Digestion mit frisch gefälltem Thonerdehydrat lässt sie sich niederschlagen, so dass die Flüssigkeit blassgelb wird, und wenn das Salz neutral war, wird dabei keine Thonerde aufgelöst. Die quellsauren Salze sind übrigens, wie die Säure, sämmtlich amorph und nicht krystallisirbar. Das Kali- und Natronsalz sind leicht löslich in Wasser, weniger in Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol, und bleiben beim Verdunsten im leeren Raum als gelbe, gesprungene, neutral reagirende Massen zurück. Das Ammoniaksalz wird beim Verdunsten sauer und lässt an der Luft eine braune extractähnliche Masse zurück, die Lackmus röthet, aber noch viel Ammoniak enthält. Das Barytsalz ist sehr schwer löslich und entsteht durch doppelte Zersetzung als blassgelber Niederschlag. Das Kalksalz scheidet sich in blassgelben Flocken aus, wenn eine Auflösung von quellsaurem Alkali mit Chlorcalcium vermischt wird; bei Zusatz des ersteren zu dem letzteren entsteht dagegen kein Niederschlag. Es ist weniger schwer löslich wie das Barytsalz. Mit mehr Säure bildet es ein leichtlösliches saures, und durch Behandlung mit Kalkwasser verwandelt es sich in ein unlösliches gelbes basisches Salz. Das Talkerdesalz ist leicht löslich und den quellsauren Akalien ähnlich. Das Thonerdesalz entsteht als unlösliche gelbe Masse, wenn feuchtes Thonerdehydrat mit Quellsäure digerirt wird. Mit mehr Säure entsteht ein lösliches saures Salz, welches durch Ammoniak nicht gefällt wird, sondern damit ein Doppelsalz bildet, welches nach dem Verdunsten zurückbleibt und sich im Wasser wieder klar auflöst. Das Eisenoxydulsalz ist löslich und existirt im neutralen und sauren Zustande. Metallisches Eisen wird von der Quellsäure langsam aufgelöst, aber nur bis zur Bildung des sauren Salzes. Das Eisenoxydsalz entsteht als rothgrauer, nach dem Trocknen schmutzig-weifser Niederschlag, wenn neutrales Eisenchlorid oder schwefelsaures Eisenoxyd mit Quellsäure vermischt wird, wobei seine Bildung indess oft einige Minuten dauert. Mit quellsaurem Alkali entsteht er sogleich. Er löst sich in Ammoniak vollständig auf. Das Bleisalz entsteht durch Fällen aus essigsaurem Bleioxyd, als weifser, nach dem Trocknen graugelber Niederschlag, welcher in geringer Menge in Wasser, mehr in Essigsäure und freier Quellsäure löslich ist, mit welcher es ein saures gummiähnliches Salz bildet. Das Kupfersalz erhält man aus essigsaurem Kupferoxyd und Quellsäure als graugrünen Niederschlag, welcher in Essigsäure und überschüssiger Quellsäure löslich ist, und erst in gelinder Wärme vollständig gefällt wird. Aus seiner Lösung in Essigsäure wird beim Verdunsten eine rothe Masse von Kupferoxydul oder einer Kupferoxydul-Verbindung ausgeschieden. Mit mehr Quellsäure giebt es ein lösliches saures Salz, welches mit Al-

kalien und Erden leicht Doppelsalze bildet. Das Silbersalz entsteht nach einiger Zeit als weifsgrauer Niederschlag in einer Mischung von salpetersaurem Silberoxyd und Quellsäure. Der Niederschlag wird allmälig kupferfarben, aber nicht schwarz. Quellsaures Alkali, mit einer geringeren Menge von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, giebt keinen Niederschlag, indem ein lösliches Doppelsalz entsteht. Beim Stehen wird diese Mischung nicht weinroth, wie es mit dem Porlawasser, wenn es mit dem Silbersalz vermischt wurde, der Fall ist, aber beim Stehen überzieht sich die Innenseite des Glases mit einer purpurrothen Haut.

Um die Quellsatzsäure zu erhalten, wird der braune Niederschlag, welcher in der mit Essigsäure angesäuerten Kali- oder Ammoniaklösung durch essigsaures Kupferoxyd hervorgebracht wurde, mit wenig Wasser gewaschen, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Filtriren dieser Mischung zeigt sich dieselbe Schwierigkeit, wie bei der Quellsäure, weshalb man auch hier das Schwefelmetall vorher sich absetzen lassen muss. Die hierauf filtrirte Flüssigkeit ist dunkelbraun, und lässt beim Verdunsten die Quellsatzsäure als eine schwarz-braune, gesprungene, leicht vom Glase lösbare Masse zurück. Durch Auflösen in wasserfreiem Alkohol in der Wärme kann sie von etwa beigemengten Salzen befreit werden. Der Alkohol löst hierbei einen Theil der Säure leichter auf wie den andern, welcher jedoch in mehr Alkohol und in der Wärme auch allmälig gelöst wird. Das zuerst vom Alkohol Gelöste wird nach dem Verdunsten desselben von Wasser ziemlich leicht aufgelöst; diese Lösung ist braun, röthet Lackmus, schmeckt aber nicht sauer, sondern zusammenziehend. Der später gelöste Antheil dagegen ist im Wasser wenig löslich, erweicht darin, und hat einen schwächeren Geschmack, reagirt jedoch auch sauer. Aus beiden Lösungen wird durch Salzsäure ein brauner nicht gelatinöser Niederschlag gefällt, von dem jedoch ein Theil in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Auch durch andere Säuren (jedoch nicht durch Essigsäure) und durch Salmiak wird die Quellsatzsäure daraus abgeschieden.

Dieses ungleiche Verhalten, welches einen gemengten Körper anzudeuten scheint, zeigt sich auch bei der Darstellung der Quellsatzsäure aus der Kupferverbindung. Mit dem Schwefelkupfer bleibt dabei nämlich auf dem Filter eine Portion Quellsatzsäure zurück, welche im Wasser weniger löslich ist als die andere. Diese kann aus dem Schwefelkupfer durch eine Auflösung von essigsaurem Kali ausgezogen werden, welche dabei eine dunkle Farbe annimmt, und beim Verdunsten ein Gemenge von essigsaurem und quellsatzsaurem Kali zurücklässt, aus welchem ersteres durch Behandlung mit Alkohol von 0,86 spec. Gewicht entfernt werden kann. Aus dem hierbei zurückbleibenden quellsatzsaurem Kali kann dann die Säure durch Salzsäure ausgeschieden werden. Die so erhaltene Quellsatzsäure stimmt mit dem Antheil, welcher von Alkohol weniger leicht gelöst wird, wesentlich überein. Verbindet man sie mit Kali zu einem Salz, und digerirt die Lösung desselben mit frisch gefälltem Thonerdehydrat, so färbt dieses sich dunkelbraun und schlägt die Quellsatzsäure nieder; die überstehende Flüssigkeit wird dadurch farblos, giebt aber dann mit essigsaurem Kupferoxyd einen Niederschlag, welcher quellsaures Kupferoxyd ist, jedoch nur in geringer Menge. Die in Wasser und Alkohol leichter lösliche Modification giebt dagegen auf dieselbe Art eine Flüssigkeit, welche gelb ist, und worin durch essigsau-

res Kupferoxyd ein weit gröfserer Gehalt an Quellsäure angezeigt wird. Berzelius hält es hiernach für wahrscheinlich, dass der bei der Zersetzung der Quellsäure an der Luft aus derselben gebildete Körper sich mit mehr oder weniger Quellsäure nach Art einer gepaarten Säure verbinde, und dass die beobachteten Verschiedenheiten darin ihren Grund haben.

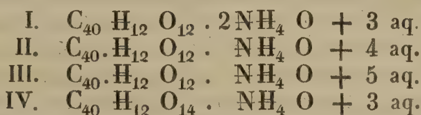
Die Salze der Quellsatzsäure sind schwarzbraun und im Allgemeinen schwerer löslich als die entsprechenden Verbindungen der Quellsäure. Wie diese, treibt die Quellsatzsäure die Essigsäure aus ihren Verbindungen aus, und wird deshalb von essigsaurem Alkali aufgelöst, wobei Essigsäure frei wird, die beim Abdampfen entweicht. Das Kali- und Natronsalz werden am besten auf diese Art, und indem man den Ueberschuss von essigsaurem Alkali durch Alkohol auszieht, rein erhalten, sie bilden schwarze, rissige, leicht zerreibliche Massen, die sich in Wasser mit schwarz-brauner Farbe auflösen. Das Ammoniaksalz wird beim Verdunsten sauer, bleibt aber dabei im Wasser löslich. Im trockenen Zustande bei 100^0 verliert es aber noch mehr Ammoniak, und löst sich dann nicht mehr vollkommen in Wasser. Die Erden geben mit quellsatzsaurem Alkali schwarzbraune Niederschläge, welche beim Waschen allmälig mit gelber Farbe gelöst werden. Mit mehr Basis bilden sie unlösliche Salze, und quellsatzsaures Alkali kann durch Kalkhydrat ätzend gemacht werden. Durch Thonerdehydrat wird die Quellsatzsäure aus allen ihren Lösungen vollständig herausgefällt. Die entstehende Verbindung ist dunkelbraun und enthält auch eine gewisse Menge Alkali. Sie wird durch Alkalien und Säuren sehr schwer zersetzt. Das Eisenoxydulsalz ist braun und setzt an der Luft ein basisches Oxydsalz ab. Das Eisenoxydsalz ist ein schwarzer flockiger Niederschlag, und entsteht aus Quellsatzsäure im freien oder gebundenen Zustande durch Fällen mit neutralem schwefelsauren Eisenoxyd. Es wird von Ammoniak mit schwarzer Farbe gelöst. Mit den übrigen Metalloxyden bildet die Quellsatzsäure unlösliche oder wenig lösliche braune Verbindungen.

Die Quellsäure und Quellsatzsäure haben, nach Berzelius, grofse Aehnlichkeit mit den Materien, welche entstehen, wenn man aus Holzkohle oder Humus durch Behandlung mit Salpetersäure sogenannten künstlichen Gerbstoff darstellt, und diesen dann mit einem Alkali behandelt. Dabei zerfällt er in eine gelbe, indifferente, in Wasser lösliche Substanz und in zwei Säuren, die in ihrer Zusammensetzung Stickstoff enthalten, und der Quellsäure und Quellsatzsäure in vielen Reactionen höchst ähnlich sind, in anderen jedoch davon abweichen, so dass ihre Identität mit denselben noch zweifelhaft ist. In Betreff des Näheren über diesen Körper wird auf den Artikel Gerbstoff, künstlicher, und auf Berzelius' Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl. Bd. 8. pag. 69 und 413 verwiesen.

Nachdem die Thatsachen, welche durch die älteren Versuche über die Bestandtheile des Humus ermittelt wurden, angeführt worden sind, sollen nun die Resultate der von Mulder[1]) darüber angestellten Untersuchungen hinzugefügt werden. Die ersten Versuche Mulder's bezogen sich auf die Ermittelung der Zusammensetzung der Huminsäure. Dieselbe wurde durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron

[1]) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 36. S. 243. u. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 21. S. 321.

aus der Dammerde ausgezogen, nachdem diese zuvor durch Behandeln mit Wasser von den darin löslichen Stoffen befreit war. Aus der Natronlösung wurde sie durch Salzsäure oder Schwefelsäure gefällt, dann mit Wasser lange gewaschen, getrocknet, und mit Alkohol ausgekocht, um Quellsäure und Quellsatzsäure, welche sie enthalten konnten, zu entfernen. Die auf diese Art aus sechs verschiedenen im Winter genommenen Bodensorten dargestellten Materien waren einander im Aeufseren ähnlich, und hatten im Allgemeinen die früher von der Huminsäure angegebene Beschaffenheit. Sie enthielten sämmtlich Stickstoff, welcher, wie Mulder annimmt, als Ammoniak darin enthalten ist, wonach also diese Materien Ammoniak-Salze und ihre Verbindung mit Basen Ammoniak-Doppelsalze wären. Es ist aber bemerkenswerth, dass sie dieses Ammoniak bei ihrer Darstellung, wo sie erst mit einem Alkali gekocht, und dann mit überschüssiger Säure in Berührung gebracht werden, nicht verlieren, und dass es ihnen, wie Mulder fand, selbst durch anhaltendes Digeriren mit verdünnter Salzsäure nicht entzogen wird. Beim Verbrennen liefsen sie sämmtlich Asche zurück, deren Menge von 2 bis 22,8 Proc. betrug, und welche bei Bestimmung der Zusammensetzung der organischen Masse in Abzug gebracht wurde. Das Wasser hielten sie hartnäckig zurück und wurden deshalb für die Analyse bei 140° getrocknet. Das Resultat desselben war, dass alle diese Materien in der Zusammensetzung einander ähnlich sind, und dass sie, die Extreme genommen, etwa 56,5 bis 59 Proc. Kohlenstoff, 4,4—5,4 Proc. Wasserstoff, 5,3—6,1 Proc. Stickstoff und 31,4—35 Proc. Sauerstoff enthalten. Obgleich Mulder selbst anführt, dass es sehr schwer sey, diese Stoffe rein und ungemengt zu erhalten, so betrachtet er sie doch der Hauptsache nach als bestimmte ungemengte Verbindungen, und hält sie für rein genug, um aus seinen Analysen Formeln für dieselben herzuleiten, welche hier folgen. Von denselben bezieht sich I. auf Huminsubstanz, welche aus der Dammerde einer Wiese dargestellt war; II. auf solche aus einem Garten, in welchem Eichen wuchsen; III. auf Substanz aus einem mit Johannisbeersträuchern bepflanzten Garten; IV. auf zwei Materien, von denen die eine aus einem Baumgarten, die andere aus einem Garten, in welchem Möhren cultivirt wurden, herstammten. Für die Materie aus der sechsten Bodensorte wurde wegen ihres grofsen Aschegehaltes keine Formel aufgestellt.



I. $C_{40}\,H_{12}\,O_{12} \cdot 2\,NH_4\,O + 3$ aq.
II. $C_{40} \cdot H_{12}\,O_{12} \cdot NH_4\,O + 4$ aq.
III. $C_{40} \cdot H_{12}\,O_{12} \cdot NH_4\,O + 5$ aq.
IV. $C_{40}\,H_{12}\,O_{14} \cdot NH_4\,O + 3$ aq.

Die Säure in den drei ersten Materien nennt Mulder Huminsäure. Er betrachtet sie, ebenso wie die im Boden und im Torf nach ihm anzunehmende Ulminsäure, als wesentlich identisch mit den gleichbenannten Materien, welche aus dem Zucker durch Säuren gebildet werden, nimmt indess zwischen beiden doch gewisse Verschiedenheiten an, die indefs sehr unbestimmt erscheinen und hinsichtlich deren auf seine Abhandlung verwiesen wird. Die Materien selbst erscheinen darnach als huminsaures Ammoniak mit verschiedenem Ammoniak- und Wassergehalt. Die Säure in der Materie IV., welche einen gröfseren Sauerstoffgehalt hat, hält Mulder dagegen für verschieden von der Huminsäure und nennt sie Geinsäure. Sie ist nach ihm ein weiteres Oxydations-Product der Huminsäure. Ihre Ammoniakverbin-

dung verwandelt sich andererseits durch anhaltendes Digeriren mit verdünnter Salzsäure unter Bildung von Ameisensäure in huminsaures Ammoniak, und durch Auflösung der Verbindung IV in Ammoniak und Abdampfen erhält man ein Salz von der Zusammensetzung $C_{40}\,H_{12}\,O_{14}\,.\,2\,NH_4\,O$.

Was nun diese Formeln und die bestimmte Unterscheidung dieser beiden Säuren anlangt, so scheint es, dass beide noch nicht als zuverlässig und begründet angesehen werden können. Wenn zwei solche Säuren im Boden existiren, die in einander übergehen, so ist es sehr unwahrscheinlich und ein glücklicher Fund zu nennen, dass man in einem Boden, den man zufällig untersucht, gleich die eine dieser Säuren, und in einem andern die andere in reinem Zustande antrifft, der gewöhnlichste Fall wird dann vielmehr der seyn, dass man beide gemengt bekommt, und bis auf weitere Versuche ist die Vermuthung begründet, dass die von Mulder untersuchten Stoffe mehr oder weniger solche Gemenge waren. Aufserdem sind die nach diesen Formeln berechneten procentischen Zusammensetzungen zum Theil so wenig von einander verschieden, dass nur mit ganz reiner Substanz und durch mehrfach und mit übereinstimmenden Resultaten wiederholte Analysen die eine oder andere unzweifelhaft festgestellt werden kann. Die Annahme, dass eine gewisse Menge Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser zugegen sind, ist überdiefs zum Theil ganz willkührlich. Mit Sicherheit scheint übrigens aus den Analysen hervorzugehen, dass die Hauptmasse der Huminmaterie des Bodens, ebenso wie die aus dem Zucker, 40 At. Kohlenstoff enthält, und dass der Wasser- und Sauerstoff darin ganz oder nahezu in dem Verhältniss wie im Wasser enthalten sind.

Die schwarze oder braune, in Alkalien lösliche Materie des Torfs besteht, nach Mulder, ebenfalls aus Humin oder Huminsäure, verbunden mit Ammoniak. Aus dem schwarzen compacten Torf des Harlemer Meeres erhielt er, nachdem derselbe zuvor durch Wasser und Alkohol von den darin löslichen Materien befreit worden war, durch Auskochen mit kohlensaurem Natron eine fast schwarze Flüssigkeit, und aus dieser durch Vermischen mit Säure einen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 140⁰ die Zusammensetzung $C_{40}\,H_{12}\,O_{12}\,.\,NH_4\,O + 3$ aq. besafs, also huminsaures Ammoniak zu seyn schien. Friesischer Torf von lockerer Beschaffenheit und brauner Farbe gab dagegen mit dem Alkali eine blutrothe Lösung, aus welcher durch Säure ein rostfarbiger Niederschlag gefällt wurde, der keinen Stickstoff enthielt und die Zusammensetzung $C_{40}\,H_{14}\,O_{12} + 4$ aq. hatte, wonach Mulder annimmt, dass er aus Ulminsäure bestand (vergl. im Uebr. d. Art. Torf). Faul gewordenes, mit Wasser und Alkohol behandeltes Weidenholz gab durch Ausziehen mit kohlensaurem Natron und Fällen mit Säure eine Materie, für welche Mulder die Zusammensetzung $C_{40}\,H_{12}\,O_{12}\,.\,NH_4\,O + 4$ aq. fand, und aus welcher durch Kochen mit Aetzkali 1 Theil des Ammoniaks ausgetrieben wurde.

In einer ferneren Untersuchung suchte Mulder die Zusammensetzung der Quellsäure und Quellsatzsäure zu bestimmen, zu welchem Zweck er ihre Verbindungen mit Kupferoxyd aus verschiedenen Bodensorten darstellte. Die Erde wurde mit Wasser und dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron ausgezogen, aus dem letzteren Auszug die Huminsubstanz durch Fällen mit Schwefelsäure entfernt, dann derselbe mit Kali übersättigt und hierauf mit Essigsäure angesäuert,

worauf aus dieser Flüssigkeit auf früher angegebene Art durch essigsaures Kupferoxyd das quellsatzsaure und quellsaure Kupferoxyd niedergeschlagen wurden. Um letzteres von einer Bemengung von kohlensaurem Kupferoxyd zu befreien, wurde es in wenig Essigsäure aufgelöst und daraus durch Alkohol wieder gefällt, worauf es nach dem Trocknen im Vacuo eine schöne grasgrüne Farbe besafs. Aus drei verschiedenen Sorten Ackererde erhielt Mulder auf diese Art 1,865, 1,228, 0,701 Proc. Quellsatzsäure und 0,774, 1,901 und 1,260 Proc. quellsaures Kupferoxyd; die Huminmaterie aus diesen drei Bodenarten betrug im trockenen Zustande 4,249, 5,289 und 8,667 Procent. Der Wasser-Extract der Dammerde enthält, nach Mulder, ebenfalls geringe Mengen von Quellsäure, Quellsatzsäure und Huminsäure, und aufserdem fand er in demselben als bemerkenswerthe Bestandtheile Ameisensäure und Essigsäure. Das quellsaure und quellsatzsaure Kupferoxyd enthalten eine gewisse Menge phosphorsaures und kieselsaures Kupferoxyd beigemengt, sie wurden indess in diesem Zustande analysirt, indem Mulder sich damit begnügte, durch Einäschern den Gehalt an unorganischer Substanz zu bestimmen und dann durch die Analyse die Zusammensetzung der in ihr enthaltenen organischen Materie auszumitteln, nachdem sie bei 140^0 getrocknet worden waren. Das quellsaure Kupferoxyd, auf diese Art behandelt, enthielt 74,12 Proc. unorganische Bestandtheile, und ergab bei der Analyse eine Zusammensetzung, aus welcher Mulder für die organische Materie die Formel $C_{24}H_{12}O_{16} . NH_4O + aq.$ herleitet, indem er annimmt, dass der in der Quellsäure enthaltene Stickstoff auch in der Form von Ammoniak darin enthalten ist. Dass dieses wirklich der Fall ist, bewies er dadurch, dass er das quellsaure Kupferoxyd in einer beträchtlichen Menge Essigsäure auflöste und dann durch Ammoniak wieder niederschlug; es enthielt dann 60 Proc. unorganische Stoffe und so wenig Stickstoff, dass derselbe als ganz unwesentlich anzusehen war, wonach also die Essigsäure den ganzen Ammoniakgehalt der Quellsäure entzogen hatte. Die Zusammensetzung der organischen Masse in dem Kupfersalz entsprach nun der Formel $C_{24} H_{12} O_{16} + 3$ aq. Eine andere Portion quellsaures Kupferoxyd, welche aus einem anderen Boden herstammte, enthielt nach dem Auflösen in Essigsäure und Fällung durch Alkohol 37,8 Proc. unorganische Stoffe, und das Organische darin hatte die Zusammensetzung $2(C_{24}H_{12}O_{16}) . NH_4 O + 2$ aq., wonach die Essigsäure nur einen Theil des Ammoniaks entzogen hatte.

Nach diesen Versuchen nimmt Mulder für die Quellsäure die Formel $C_{24} H_{12} O_{16}$ an, hält sie aber für eine mehrbasische Säure, deren Salze als eine der Basen gewöhnlich Ammoniak enthalten, so dass z. B. der grüne Kupferniederschlag gewöhnlich quellsaures Kupferoxyd-Ammoniak ist. Als dreibasische Säure betrachtet, würde sie das Atomgewicht 3550 haben, und dieses würde mit zwei Bestimmungen, welche Berzelius früher mit seiner Quellsäure, durch Analyse ihres Blei- und Kalksalzes, anstellte, ziemlich nahe übereinstimmen; Berzelius fand nämlich, in der Voraussetzung, dass die quellsauren Salze ein Atom Basis enthalten, für das Atomgewicht die Zahlen 1333,4 und 1358,4 oder im Mittel 1345,9, was, mit 3 multiplicirt, 4037,7 giebt, also eine Zahl, welche der Zahl 3550 sich nähert. Trotz dieser Uebereinstimmung, die vielleicht eine zufällige ist, kann die Zusammensetzung der Quellsäure noch nicht als unzweifelhaft festgestellt angesehen wer-

den, vielmehr sind dazu noch mehrfach wiederholte und abgeänderte, und mit möglichst reinem Material angestellte Versuche erforderlich.

Das quellsatzsaure Kupferoxyd, welches Mulder auf dieselbe Weise wie das quellsaure analysirte, enthielt ebenfalls immer Stickstoff, und besafs, wenn es aus verschiedenen Bodensorten dargestellt war, zum Theil eine etwas abweichende Zusammensetzung. Drei Portionen, welche aus verschiedenen Sorten Ackererde herstammten, enthielten 42 bis 47 Proc. unorganische Stoffe, und die ziemlich übereinstimmende Zusammensetzung ihrer organischen Masse entsprach näherungsweise der empirischen Formel $C_{48} H_{21,5} N_{1,5} O_{29}$, oder, wie Mulder annimmt, $C_{48} H_{12} O_{24} . 1\frac{1}{2} NH_3 + 5 HO$. Bei zwei anderen Portionen, welche aus verschiedenen Sorten Gartenerde herstammten, hatte dieselbe dagegen die Zusammensetzung $C_{48} O_{23,5} N_{0,5} O_3$, oder, nach Mulder, $C_{48} H_{12} O_{24} . \frac{1}{2} NH_3 + 10 HO$. Nach seinen Versuchen nimmt Mulder ferner an, dass die Quellsatzsäure mit der Nitrohuminsäure (s. u.) und der Nitrophloretinsäure (s. d. Art.) identisch sey, oder vielmehr, dass diese Körper, deren Stickstoff aus der Salpetersäure herstammt, denselben als Ammoniak enthalten, dass sie also basisch quellsatzsaures Ammoniak ($C_{48} H_{12} O_{24} . NH_4 O + HO$) sind. Durch Kochen der Nitrohuminsäure mit Kali kann nämlich, eben so wie aus der Quellsatzsäure des Bodens, aller Stickstoff als Ammoniak ausgetrieben werden, und der aus der so behandelten Säure nach dem gewöhnlichen Verfahren gebildete Kupferniederschlag hat dann, nach Mulder, die Zusammensetzung $C_{48} H_{12} O_{24} . 4 CuO, HO$, während der gewöhnliche ein Doppelsalz mit Ammoniak ist. Indem er noch die Analyse eines Bleisalzes, welches aus $C_{48} H_{12} O_{24} . 4 PbO, NH_4 O$ zu bestehen schien, mit in Betracht zog, gelangte er zu dem Schluss, dass die Quellsatzsäure die Zusammensetzung $C_{48} H_{12} O_{24}$ habe, dass sie aber eine fünfbasische Säure sey, in deren Salzen die eine Basis gewöhnlich von Ammoniak ausgemacht werde. Sie bildet sich nach ihm, aufser durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Huminmaterie, durch Zersetzung der Quellsäure an der Luft, wobei zwei Atome derselben ($C_{48} H_{24} O_{32}$) 4 Atome Sauerstoff aufnehmen und dadurch in ein Atom Quellsatzsäure und 12 Atome Wasser zerfallen. Durch einen Versuch hat er bewiesen, dass bei der Veränderung der Quellsäure blofs Wasser und Quellsatzsäure, aber keine Kohlensäure gebildet wird. Wenn übrigens schon die Formel der Quellsäure als zweifelhaft erschien, so gilt dies noch mehr von dieser Formel, und die Bestimmung hat überhaupt wohl, wenn sie zuverlässig seyn soll, mit einer aus reiner Quellsäure dargestellten Quellsatzsäure den Anfang zu machen.

Aufser Mulder hat in neuerer Zeit vorzüglich Hermann[1]) Untersuchungen über die Humusstoffe angestellt, ist aber dabei zu Resultaten gelangt, die von denen Mulder's sehr abweichen. Er theilt die Bestandtheile des Humus in vier Klassen, nämlich 1) in solche, welche durch Wasser ausgezogen werden, und welche Humusextract und vier Arten von Quellsäure: Holzquellsäure, Torfquellsäure, Ackerquellsäure und Porlaquellsäure umfassen; 2) in solche, welche darauf mit einer Lösung von essigsaurem Natron ausgezogen werden können: Torfsäure, Tula-Ackersäure, sibirische Ackersäure und Porla-Quellsatzsäure; 3) in solche, die hernach mit kaustischem Kali ausgezogen werden: Anitro-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 22. S. 65. und Bd. 23. S. 375.

humussäure, Zuckerhumussäure, Holzhumussäure und Metahumussäure: und 4) in solche Körper, die sich weder in Wasser noch in Säuren oder Alkalien lösen: Anitrohumin, Nitrohumin und Nitrolin. Die meisten von diesen Körpern wurden von Hermann analysirt, aber diese Analysen weichen von denen Mulder's ganz ab, und es scheint nicht angemessen, in die Einzelnheiten der Hermann'schen Untersuchung hier weiter einzugehen.

Der Humus des Bodens spielt eine höchst wichtige Rolle für die Vegetation, er bildet nebst den Bestandtheilen des Wassers und der Kohlensäure und des Ammoniaks der Luft das Material für die Erzeugung der organischen Stoffe in den Pflanzen. Während dies als erwiesene Thatsache gilt, herrschen indess über die Form, in welcher die Elemente des Humus in die Pflanzen eingehen, noch verschiedene Meinungen. Einige Physiologen und Chemiker, unter denen vorzüglich Mulder zu nennen ist, nehmen an, dass die organischen Stoffe des Bodens als solche von den Pflanzen aufgenommen, und in ihnen durch nicht weiter erklärte chemische Umsetzungen zu Cellulose und den übrigen organischen Materien der Pflanze verarbeitet werden. Die Pflanzen absorbiren hiernach durch die Wurzeln die Salze der Huminsäure, Geinsäure, Quellsäure etc. mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk und anderen Basen, welche in der Erde enthalten sind und von dem Wasser gelöst werden, und ein gröfserer Alkali- oder Ammoniakgehalt des Bodens wirkt nach dieser Ansicht, abgesehen von anderen Einflüssen, deshalb günstig auf die Vegetation, weil dadurch ein gröfserer Theil der organischen Stoffe in den auflöslichen Zustand versetzt wird. Nach der anderen Ansicht, welche vorzüglich in Liebig ihren Begründer und Vertheidiger hat, werden die organischen Bodenbestandtheile nicht unverändert in die Pflanzen eingeführt, sondern sie zerfallen zuvor unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, und diese drei Stoffe, welche die Pflanzen sowohl aus dem Boden, wie durch die Spaltöffnungen der Blätter aus der Luft in sich aufnehmen, sind das directe Ernährungsmaterial für dieselben. Alles Organische muss hiernach erst in Unorganisches übergehen, bevor es wieder zu Organischem werden kann. Die Begründung dieser Ansicht liegt theils darin, dass der Humus des Bodens in der That beständig in Verwesung begriffen ist, dass durch ihn der Luft fortwährend Sauerstoff entzogen und Kohlensäure erzeugt wird, und dass auf einem Boden, welcher nicht durch seine Lockerheit der Luft den Zutritt in's Innere gestattet, die Pflanzen im Allgemeinen nicht gedeihen, theils in dem Umstande, dass die Humusstoffe sowohl für sich, wie in Verbindung mit den im Boden in gröfster Menge vorkommenden Basen, namentlich dem Kalk, im Wasser zu wenig löslich sind, als dass man, selbst das Maximum des Regenfalls vorausgesetzt, den Zuwachs, den die Vegetation in einer gewissen Zeit erhält, blofs von ihrem Uebergang in die Pflanzen ableiten könnte. Aufserdem wird diese Ansicht dadurch unterstützt, dass es möglich ist, blofs mit Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, wenn zugleich die nöthigen unorganischen Stoffe gegeben sind, eine Pflanze vollständig zur Entwickelung und Ausbildung zu bringen. Der Stickstoff der Luft hat nach dieser Ansicht an der Bildung der Pflanzenstoffe keinen Antheil, sondern der zur Erzeugung der stickstoffhaltigen Materie erforderliche Stickstoff stammt lediglich aus dem Ammoniak, welches theils im Boden aus dem Stickstoffe der organischen Stoffe erzeugt

wird, theils nach den Versuchen von Liebig immer in geringer Menge in der Luft enthalten ist[1]). Mulder macht dagegen, gestützt auf seine Versuche, nach denen stickstofffreie organische Körper, wie Gummi, Milchzucker, Stärke etc., wenn man sie in Auflösung in einer verschlossenen, zugleich Luft enthaltenden Flasche einige Zeit stehen und faulen lässt, nachher eine beträchtliche Menge Ammoniak enthalten, die Annahme, dass in den untersten Schichten der Ackererde, wo wegen unvollkommenen Luftzutritts mehr eine Fäulniss als Verwesung stattfindet, aus dem Humus oft auch Wasserstoff entwickelt werde, und dass dieser im Moment des Freiwerdens sich mit Stickstoff aus der Luft verbinden und damit Ammoniak bilden könne. Andere Beobachter, namentlich Faraday und Will haben dagegen gefunden, dass aus frei werdendem Wasserstoff auf diese Art keine merkliche Menge Ammoniak gebildet wird, jedoch beziehen diese Versuche sich nur auf Fälle, wo der Wasserstoff auf anderen Wegen, z. B. durch Erhitzen der organischen Stoffe mit Kalihydrat, entwickelt wurde, so dass die Annahme Mulder's durch sie nicht direct widerlegt wird, und dieser Gegenstand überhaupt noch zweifelhaft bleibt (vergl. d. Art. Dammerde).

Zersetzungsproducte der humusartigen Stoffe, nach Mulder. Chlorhuminsäure. Wird eine der humusartigen Materien in Wasser suspendirt oder durch Zusatz von Alkali aufgelöst, und in die Mischung Chlorgas geleitet, so verliert sie allmälig die braune oder schwarze Farbe, und verwandelt sich unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure in ein blassrothes Pulver, welches Mulder Chlorhuminsäure nennt. Die Umwandlung in diese Materie geschieht im Allgemeinen langsam, und die verschiedenen Humusstoffe widerstehen ungleich lange. Am schnellsten erfolgt sie bei huminsaurem Kali, langsamer bei Huminsäure, und das Humin erfordert zur Verwandlung in Chlorhuminsäure ein 20 bis 40 Stunden lang fortgesetztes Hineinleiten von Chlorgas. Die Chlorhuminsäure ist, nach Mulder, eine ungemengte Substanz und hat, gleichgültig ob sie aus Ulmin oder Ulminsäure, Humin oder Huminsäure entstanden ist, immer dieselbe Zusammensetzung. Sie bildet in der Flüssigkeit eine ziegelrothe gallertähnliche Masse und nach dem Filtriren und Trocknen ein ziegelrothes oder orangegelbes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und in verdünnten Säuren. Von Alkalien wird sie leicht aufgelöst; aus der Auflösung in concentrirtem Kali fällt Schwefelsäure einen dunkelbraunen der Huminsäure ähnlichen Niederschlag. Die Chlorhuminsäure besteht, nach Mulder, aus $C_{32}\,H_{12}\,O_{16}\,Cl$, enthält aber, wenn sie nur bei 120⁰ getrocknet wurde, aufserdem noch 1 At. Wasser. Ihre Verbindung mit Baryt, durch Fällen des Kalisalzes mit Chlorbarium dargestellt, ist ein brauner Niederschlag und besteht aus $C_{32}\,H_{12}\,O_{16}\,Cl . BaO + aq$. Die Bildung der Chlorhuminsäure erfolgt, nach Mulder, dadurch, dass zu ⅘ von 1 At. Huminsubstanz (in welche die Ulminsubstanz durch Verlust von Wasserstoff übergehen kann) ($= C_{32}\,H_{12}\,O_{12}$) 1 Aeq. Chlor und, durch Zersetzung von Wasser, 4 At. Sauerstoff hinzutreten. Die Materie aus schwarzem Torf giebt, wenn man in ihre Ammoniaklösung Chlor leitet, einen Niederschlag, der dunkler ist wie

[1]) Journ. für prakt. Chemie Bd. 32. S. 344.

Chlorhuminsäure, und aus C_{32} H_{14} O_{18} Cl_2 bestehen soll. Dieses Product nennt Mulder *acide bi-chlorohumique*. *Acide sesqui-chlorohumique* nennt er dagegen die Substanz, die auf gleiche Weise aus der aus Dammerde ausgezogenen Geinsäure entstand, und die nach ihm die Zusammensetzung 2 (C_{32} H_{12} O_{16} Cl_3) + 3 aq. hat. — Nitrohuminsäure, Huminsalpetersäure. Erwärmt man die Ulmin- oder Huminstoffe mit Salpetersäure, die mit mehr als ihrem gleichen Gewicht Wasser vermischt worden, so verwandeln sie sich unter Entwickelung von Stickoxydgas und Bildung von Ameisensäure und Oxalsäure im Anfange in ein rothbraunes Pulver, welches bei fortgesetzter Einwirkung unter Bildung von Ameisensäure und Oxalsäure, und zugleich von salpetersaurem Ammoniak aufgelöst wird. Die rothbraune Substanz nennt Mulder Nitrohuminsäure. Sie ist nach dem Filtriren und Trocknen rostfarbig, in Wasser und Alkohol zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit löslich, in Aether unlöslich. Von Alkalien wird sie leicht aufgelöst, beim Digeriren mit concentrirtem Kali entwickelt sie Ammoniak. Sie besteht, nach Mulder, aus C_{48} H_{16} $N O_{24}$ + 2 aq. Ihre Ammoniak-Verbindung, durch Auflösung in Ammoniak und Verdunsten bereitet, ist dunkelbraun und besteht aus $C_{48} H_{16} N O_{24} \cdot 2 NH_4 O$. Ihre durch Fällen aus dem Kalisalz dargestellte Silber-Verbindung enthält 2 At., die auf gleiche Art dargestellte Blei-Verbindung dagegen 4 At. Base. Nach späteren Versuchen von Mulder soll die Nitrohuminsäure identisch seyn mit quellsatzsaurem Ammoniak (vergl. S. 938).

Schn.

Humusextract,
Humuskohle,
Humusoxykrensäure,
Humusquellsäure,
Humussäure,
} s. Humus.

Huraulit (*Hureaulite*, nach dem Fundorte Hureault bei Limoges) ist ein zu den Phosphaten gehöriges Mineral, welches, nach Dufrénoy, aus 38,00 Phosphorsäure, 32,85 Manganoxydul, 11,10 Eisenoxydul, 18,00 Wasser besteht, entsprechend einem Sauerstoffverhältnisse von $P_2 O_5 : RO : HO = 21{,}29 : 9{,}83 : 16{,}00$, also nahe $= 4 : 2 : 3$: Dies führt zu der Formel $2 (5 RO \cdot 2 P_2 O_5) + 15 HO$. Der Huraulit ist von gelblichrother bis röthlich brauner Farbe, durchscheinend, glasglänzend. Etwas weniger hart als Flussspath. Specif. Gew. = 2,27. Kommt an dem genannten Fundorte in kleinen Adern im Granite vor. *Th. S.*

Hurin. Der Milchsaft von *Hura crepitans* enthält einen scharfen krystallischen Stoff, welchen man nach Boussingault daraus abscheidet dadurch, dass man den abgedampften Saft mit Alkohol auszieht, die alkolische Lösung verdunstet, den Rückstand mit Wasser behandelt und das darin Ungelöste mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine anfangs ölige, hernach krystallinisch erstarrende Masse von scharf brennendem Geschmach und alkalischer Reaktion. Sie ist in Aether und Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich, schmilzt bei 100°, stärker erhitzt, fängt sie an zu kochen und verflüchtigt sich in Gestalt

äusserst scharfer Dämpfe. Sie ist von Boussingault Hurin genannt. *H. K.*

Huronit, ein Mineral vom Huronsee in Nord-Amerika, nach Thomson's Analyse bestehend aus: 45,80 Kieselerde, 33,92 Thonerde, 8,04 Kalkerde, 4,32 Eisenoxydul, 1,72 Talkerde, 4,16 Wasser, welche Zusammensetzung durch die Formel $3RO.2SiO_3 + 4(Al_2O_3.SiO_3) + 3HO$ ausgedrückt wird. Aus dem Gesichtspunkte der polymeren Isomorphie betrachtet, kann diese Formel auch geschrieben werden: $2(\dot{R}O).SiO_3 + 2(Al_2O_3.SiO_3)$. Dies ist das Formel-Schema des Eläolith (s. d.). Der Huronit ist bisher nur in Geschieben, mit einem hornblendeartigen Minerale verwachsen, vorgekommen. Er bildet unvollkommen blätterige, wachsglänzende, an den Kanten durchscheinende Massen von licht gelblichgrüner Farbe. *Th. S.*

Hyacinth s. Zirkon.

Hyacintherde, syn. mit Zirconerde.

Hyalith (von ὑαλος, Glas, und λιθος, Stein, wegen seines glasähnlichen Aussehens), Glasopal, Gummistein, ist ein aus wasserhaltiger amorpher Kieselerde bestehendes, zur Gattung des Opals (s. d.) gehöriges Mineral. *Th. S.*

Hyalographie. Dieser Name ist der von Bromeis und Böttger entdeckten Kunst, auf Glasplatten zum Druck sich eignende Zeichnungen einzuätzen, beigelegt worden. Die genaueren Angaben über ihr dabei beobachtetes Verfahren sind nicht veröffentlicht; man weifs nur, dass auf die mit einem, dem Kupferstecherätzgrund ähnlichen Ueberzug versehenen Glasplatten die Zeichnung radirt wird, dass die Platten hierauf mit einem Wachsrande oder mit in Wachs getauchten Holzleisten umgeben werden, damit man in Wasser gelöste Flusssäure darauf giefsen kann, welche man so lange einwirken lässt, bis die feinsten Striche hinreichend tief sind. Man giefst alsdann die Flusssäure ab, wäscht die Platte mit Wasser, trocknet sie sorgfältig, bedeckt die genügend geätzten Stellen mit Aetzgrund und lässt auf die noch tiefer zu ätzenden von Neuem Flusssäure einwirken, welches Verfahren bei folgerechter Wiederholung eine genügende Abstufung in der Tiefe der einzelnen Striche der Zeichnung erzielen lässt. Bei der vollkommenen Gleichmäfsigkeit der Glasmasse ist ein Unterfressen, ein stärkeres Angreifen einzelner Stellen u. s. w. weit weniger zu fürchten, als bei Stahl oder Kupfer.

Die hierzu erforderliche wässerige Flusssäure erhält man, obwohl mit Gyps gesättigt, aber zu dem vorliegenden Zweck vollkommen genügend, wenn man fein gepulverten Flussspath in einem kleineren bedeckbaren Gefäfse mit einem entsprechenden Gewichte von Schwefelsäure übergiefst, welche zuvor mit ihrem doppelten Volumen Wasser verdünnt und abgekühlt worden ist. Die mehrmals gut umgerührte Mischung lässt man sich hierauf setzen und giefst dann die oben aufstehende klare Flusssäurelösung ab. Man kann auch noch verdünntere Schwefelsäure anwenden, erhält dann aber auch eine verdünntere Aetzflüssigkeit, die bisweilen zweckmäfsig angewendet wird; zugleich erfolgt die Zersetzung des Flussspathes viel langsamer, weshalb man dann das Gemisch länger stehen lassen und öfters umrühren muss.

Die geätzte Platte wird durch Terpentinöl von dem Deckgrunde gereinigt, würde aber sehr leicht in der Kupferdruckpresse springen, wenn man sie nicht dadurch schützte, dass man sie auf eine etwas gröfsere abgeschliffene, gusseiserne Platte, worauf man etwas dünnen Gypsbrei, aus feinstem Gypspulver bereitet, giefst, so lange einreibt und anpresst, bis dieselbe vollkommen festsitzt. Man druckt dann ganz wie mit Kupferplatten. Die Zeichnungen werden aufserordentlich rein und zart wieder gegeben, aber es fehlt dem bisher Gesehenen an einer gewissen Kraft, ein Mangel, der bei dem Glas schwer zu beseitigen seyn möchte, während bei Anwendung von Kupfer oder Stahl leicht mit dem Stichel hier oder dort etwas nachgeholfen werden kann. *H. K.*

Hyalosiderit (von ὑαλος, Glas, und σιδηρος, Eisen, in Bezug auf das glasartige Aussehen und den beträchtlichen Eisengehalt dieses Minerals) ist wahrscheinlich nichts als ein sehr eisenoxydulreicher Olivin (s. d.). Nach Walchner's Untersuchung besteht derselbe aus 31,63 Kieselerde, 32,40 Talkerde, 28,49 Eisenoxydul, 0,48 Eisenoxyd, 2,21 Thonerde, 2,79 Kali und einer Spur Chrom. Nur unter der Annahme, dass der stattgefundene Verlust von 2,00 aus Kieselerde besteht, und dass Thonerde (und Eisenoxyd?) einen entsprechenden Theil Kieselerde polymer-isomorph ersetzen, entspricht die angeführte Zusammensetzung der Olivin-Formel $3\,RO\,.\,Si\,O_3$. Der Hyalosiderit findet sich im Dolerit bei Limburg am Kaiserstuhlgebirge im Breisgau. *Th. S.*

Hyalurgie (von ὑαλος, Glas, und ἐργον, Werk) ist die technische Lehre von der Fabrikation des Glases. *Th. S.*

Hydantoinsäure, Hidantoinsäure, bildet sich bei der Zersetzung des Allantoins durch Kali. Von Schlieper[1]) entdeckt. Formel der wasserfreien Säure $= C_8 H_8 N_4 O_8$; sie entsteht mithin aus dem Allantoin durch Aufnahme der Elemente von 2 At. Wasser.

In concentrirter Kalilauge gelöstes Allantoin kann durch sofortigen Zusatz einer starken Säure fast vollständig wieder abgeschieden werden; bleibt aber die Lösung einige Tage sich selbst überlassen, so entsteht durch Säuren kein Niederschlag mehr; das Allantoin ist dann vollständig zersetzt und aus der mit Essigsäure neutralisirten und mit Alkohol vermischten Lösung scheidet sich eine Verbindung der Hydantoinsäure mit Kali als farblose, ölartige, das Licht stark brechende Flüssigkeit ab.

Wird die mit Essigsäure übersättigte Lösung, nachdem sie mit Wasser verdünnt ist, mit neutralem essigsauren Bleioxyd vermischt, so bleibt die Lösung anfangs klar, nach einiger Zeit aber entsteht ein flockiger, blendend weifser Niederschlag, die Bleiverbindung der Hydantoinsäure ($PbO\,.\,C_8 H_8 N_4 O_8$), die nach dem Trocknen ein leichtes weifses Pulver darstellt.

Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff oder verdünnter Schwefelsäure kann aus der Bleiverbindung die Hydantoinsäure abgeschieden werden. Sie ist nicht krystallisirbar und wird aus der syrupförmigen Lösung durch Alkohol als weifse bröckliche Masse abgeschieden, die schnell Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und von Neuem zerfliefst.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXVII. 231.

Beim Verdampfen der Lösung wird die Hydantoinsäure theilweise zersetzt. Durch Einwirkung von Kali scheint sie geradeauf in Harnstoff und Lantanursäure zu zerfallen ($C_8 H_8 N_4 O_8 = C_2 H_4 N_2 O_2 + C_6 H_4 N_2 O_6$); Oxalsäure wird dabei nicht gebildet.

Die Lantanursäure ist eben so wie die Hydantoinsäure nicht krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol Beide Säuren haben Aehnlichkeit mit der von Pelouze durch Zersetzung des Allantoins mit Säuren erhaltenen Allantursäure, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese letztere nur ein Gemenge der beiden von Schlieper untersuchten Säuren sey. *Str.*

Hydranzotin s. Kohlensulfid, Verwandlungen durch Ammoniak.

Hydrargillit (ὕδρος, Wasser, und ἄργιλλος, Thonerde, die beiden Bestandtheile dieses Minerals bezeichnend) hat G. Rose ein im Talkschiefer von Achmatowsk bei Slatoust am Ural vorkommendes Mineral genannt, dessen Zusammensetzung Hermann = 64,03 Thonerde, 34,54 Wasser und 1,43 Phosphorsäure fand. Da die Phosphorsäure ohne Zweifel nur ein zufälliger Bestandtheil ist, so wäre hiernach der Hydrargillit $Al_2 O_3 + 3 HO$, was man auch schreiben kann (H̶O). $Al_2 O_3$. Der Hydrargillit erhält also die Formel, welche man früher für den Gibbsit (s. d.) aufstellte; ein Mineral, von dem Hermann gezeigt hat, dass es ein Thonerde-Phosphat ist. — Licht röthlichweiſs, durchscheinend, in dünnen Blättchen durchsichtig. Härte zwischen Kalkspath und Gyps. Krystallisirt in kleinen hexagonalen Säulen mit vollkommner basischer Spaltbarkeit. Auf den Endflächen perlmutterglänzend, auf den Seitenflächen glasglänzend. — Löslich in erhitzter Salzsäure und Schwefelsäure, jedoch erst nach längerem Digeriren. Mit Kobaltsolution vor dem Löthrohre eine schöne blaue Farbe gebend.

Th. S.

Hydrargyrum, syn. mit Quecksilber.

Hydrarsin, älterer Name für das bei langsamer Oxydation des Kakodyloxyds durch den Sauerstoff der Luft neben der Kakodylsäure gebildete, in Wasser lösliche kakodylsaure Kakodyloxyd (s. d.).

Hydrate, Hydratwasser. Mit dem Namen Hydrate hat man die den Salzen correspondirenden Verbindungen der wasserfreien Säuren und Basen mit Wasser belegt, worin das Wasser — in Verbindung mit Säuren — die Stelle der Basis, und — in Verbindung mit einer Basis — die der Säuren einnimmt. Dahin gehören das Schwefelsäurehydrat H̶O . SO_3, Barythydrat BaO . H̶O, Kupferoxydhydrat CuO . H̶O u. a. m. Das so gebundene Wasser bezeichnet man zum Unterschiede von den Wasseratomen, womit sich die Basen, Säuren oder Salze, wenn sie aus wässerigen Flüssigkeiten krystallisiren, auſserdem noch verbinden, dem sogenannten Krystallwasser, mit dem Namen Hydratwasser, oder auch, wo es die Rolle einer Basis spielt, basisches Wasser. Die Zahl der basischen Wasseratome, welche die Säurehydrate enthalten, entspricht genau ihrer Sättigungscapacität oder der Menge Basis, welche zur Bildung ihrer neutralen Salze erforderlich ist. Das Hydrat der dreibasischen Phosphorsäure hat

demnach die Zusammensetzung $3\ HO . PO_5$, das der zweibasischen die Formel: $2\ HO . PO_5$ u. s. w.

Je nachdem die Basen und Säuren mit stärkeren oder schwächeren positiven und negativen Eigenschaften begabt sind, halten sie auch das Hydratwasser mehr oder weniger fest gebunden. Das Kupferoxydhydrat verliert dasselbe leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, die Phosphorsäure und das Kalkerdehydrat erst in starker Glühhitze; das Kalihydrat und Baryterdehydrat halten es in so inniger Verbindung, dass auch die höchsten Temperaturen es nicht auszutreiben vermögen. — In Verbindungen, welche aufser dem Hydratwasser zugleich Krystallwasser enthalten, ist letzteres in der Regel viel loser gebunden, und wird daher viel eher verflüchtigt. So verliert die wasserhaltige Schwefelsäure $HO . SO_3 + aq.$, wenn man sie aus einer Retorte destillirt, ihr Krystallwasser bei 210°, welches mit schwefelsauren Dämpfen gemengt zuerst übergeht, worauf ihr Siedepunkt allmälig bis 300° steigt, bei welcher Temperatur das reine Hydrat $HO . SO_3$ überdestillirt. — Die Säurehydrate verbinden sich mit neutralen Salzen und erzeugen dann die Classe der sauren Salze, worin ein Theil der Basis durch Wasser vertreten ist, wie im sauren schwefelsauren Kali: $KO . SO_3 + HO . SO_3$.

Eine besondere Art der Hydrate sind die sogenannten Halhydrate, bestimmte Verbindungen der Salze mit Wasser, welches sich meist durch Erhitzen schwieriger austreiben lässt, als die übrigen Atome Krystallwasser, und durch andere Salze vertreten werden kann (s. d. Art. Halhydrate). — Aufserdem hat man die krystallinischen Verbindungen, welche sich aus den wässerigen Auflösungen von Chlor und Brom in niederer Temperatur ausscheiden, Chlorhydrat und Bromhydrat genannt, ohne dass diese jedoch den Charakter der eigentlichen Hydrate besitzen. *H. K.*

Hydraulischer Kalk s. **Cäment**.

Hydrindin s. **Indin**.

Hydriodige Säure, i. e. jodhaltige Jodwasserstoffsäure.

Hydriodsäure, syn. mit Jodwasserstoffsäure.

Hydrobenzamid, Stickstoffpicramyl (Berzelius), von Laurent entdeckt. Formel: $C_{42} H_{18} N_2$.

Zusammensetzung:

42	Aeq. Kohlenstoff	315,0	84,6
18	» Wasserstoff	22,5	6,0
2	» Stickstoff	35,0	9,4
		372,5	100,0.

Es entsteht durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Bittermandelöl. $\underbrace{3\ (C_{14} H_6 O_2)}_{\text{Benzoylwasserstoff}} + 2\ NH_3 = \underbrace{C_{42} H_{18} N_2}_{\text{Hydrobenzamid}} + 6\ HO$. Wird reines Bittermandelöl mit wässerigem Ammoniak in einer verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur der Luft in Berührung gelassen, so verwandelt es sich nach und nach vollständig in eine weifse krystallinische Masse. Durch Waschen mit Aether, der ihr noch anhängendes

Oel entzieht und Umkrystalliriren aus heifsem Alkohol gereinigt, bildet es farblose, geruch- und geschmacklose oktaëdrische Krystalle, die sich in heifsem Alkohol und Aether leicht lösen, in Wasser unlöslich sind; die alkoholische Lösung besitzt den Geschmack der gebrannten Mandeln. Es schmilzt bei 110° zu einem Oele, welches erst nach einigen Tagen wieder erstarrt.

Das Hydrobenzamid ist isomer mit dem Benzhydramid (s. d. Bd. II. S. 727), welches neben dem Hydrobenzamid aus dem rohen oder blausäurehaltigen Bittermandelöl durch Behandlung mit Ammoniak entsteht und sich von ersterem dadurch unterscheidet, dass es mit Salzsäure gekocht keine Zersetzung erleidet (s. Benzoylwasserstoff, Verwandlungen durch Ammoniak, Supplement); ferner mit dem Amarin (s. d. Supplement) und mit dem Benzamid (s. d.).

Verwandlungen des Hydrobenzamids: 1) Durch Säuren. Mit verdünnten Säuren gekocht erleidet das Hydrobenzamid eine Zersetzung in dieselben Elemente, woraus es entstanden ist, in Ammoniak und Bittermandelöl, welches überdestillirt, während ersteres in Verbindung mit der Säure zurückbleibt.

2) Durch Alkalien. Durch anhaltendes Kochen mit kaustischer Kalilauge verwandelt es sich allmälig, ähnlich dem Furfurolamid, in eine isomerische Verbindung, das Amarin (s. d. Supplement), ohne dass dabei andere Zersetzungsproducte auftreten. Beim Zusammenschmelzen mit fein gepulvertem Kalihydrat färbt es sich gelb, zuletzt beinahe schwarz. Dabei entwickelt sich Ammoniak und eine brennbare Gasart, welche aus einem Gemenge von Wasserstoff und Grubengas besteht. Die schwarze gepulverte Masse, so lange mit Wasser ausgezogen, als dieses noch Alkali daraus aufnimmt, giebt an dasselbe kohlensaures Kali und Cyankalium ab, während ein kalifreies gelbes Pulver zurückbleibt, welches beim Erhitzen zu einer harzähnlichen Masse schmilzt und bei gesteigerter Temperatur unter Zurücklassung von Kohle ein mit einem grünlich gelben Oel verunreinigtes Sublimat giebt (Rochleder) [1]). — Das gelbe Pulver besteht nach demselben aus einem Gemenge dreier Körper, einem an der Luft sich verdickenden und zähe werdenden Oele, welches sich mit gelber Farbe in Alkohol löst und die gelbe Farbe des Pulvers bedingt — es ist nur in sehr geringer Menge darin enthalten; man erhält aber mehr davon, wenn man das Hydrobenzamid mit dem Kalihydrat nur so weit erhitzt, dass die Masse das Ansehen des Gummigutt erhält; es wurde nicht weiter untersucht —; ferner aus einem sich gleichzeitig mit dem Oele in Alkohol lösenden weifsen krystallinischen Körper, welcher Benzostilbin genannt ist, und einer in Alkohol unlöslichen anderen weifsen krystallinischen Verbindung, Benzolon. Letzteres bildet sich am reichlichsten, wenn die Schmelztemperatur so hoch gesteigert wird, dass die Masse ein braunschwarzes Ansehen erhält.

Das Benzostilbin ist im reinen Zustande in kaltem Alkohol fast unlöslich und verdankt seine Leichtlöslichkeit beim Ausziehen jenes gelben Pulvers mit Akohol der Anwesenheit des gelben Oels. Durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure zu jener gelben alkoholischen Lösung oder Einleitung von Chlor wird die Flüssigkeit — durch erstere anfangs blutroth gefärbt — nach längerem Stehen oder beim Erwärmen entfärbt und das Benzostilbin scheidet sich darauf in kleinen Krystallen

---

[1]) Ann. d. Chem. Bd. 41. S. 89.

ab, die sich zu gröfseren vereinigen, wenn man sie mit Aether übergiefst und in einem verschlossenen Gefäfse der Ruhe überlässt.

Rochleder fand es nach der Formel $C_{31}H_{11}O_2$ zusammengesetzt. Es schmilzt bei 244,5⁰ und sublimirt in höherer Temperatur, wobei es aber zum gröfsten Theile zersetzt wird. Von Kalilauge von 1,27 wird es beim Sieden nicht verändert; Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe auf.

Das Benzolon, welches nach Behandlung des gelben Pulvers mit kochendem Alkohol als feines weifses Pulver ungelöst zurückbleibt, wird auf die Weise gereinigt, dass man es in mäfsig erwärmter concentrirter Schwefelsäure auflöst und die prachtvoll blutrothe Lösung nach und nach mit stark verdünntem Weingeist mischt; sie nimmt dabei eine grünlich gelbe Farbe an und lässt das Benzolon in kleinen Krystallen fallen. Wasser schlägt es daraus nicht krystallinisch nieder. Es ist in Alkohol und Wasser unlöslich, schmilzt bei 248⁰, und sublimirt in höherer Temperatur fast unverändert. Rauchende Salpetersäure zerstört es beim Erwärmen unter Entwickelung salpetrigsaurer Dämpfe und Bildung eines grünlich gelben Harzes. Seiner Zusammensetzung entspricht die Formel $C_{11}H_4O$.

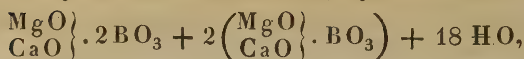
1 Aeq. Hydrobenzamid und 3 Aeq. Wasser enthalten die Elemente von 1 Aeq. Benzostilbin, 1 Aeq. Benzolon und 2 Aeq. Ammoniak, wodurch die obige Zersetzung eine Erklärung findet; die Bildung von Cyankalium, Grubengas und Wasserstoff scheint durch einen secundären Zersetzungsprocess veranlasst zu seyn.

3) Durch Erhitzen für sich erleidet das Hydrobenzamid eine Zersetzung, indem Ammoniak und ein leichtflüssiges, wohlriechendes Oel überdestilliren. Nachdem die Ammoniakentwickelung aufgehört hat, bildet der Rückstand eine geschmolzene, nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Masse, die unverändert sublimirbar ist und aus einem Gemenge zweier Substanzen, dem Amaron (s. d. Supplement) und der Base Lophin (s. d.) besteht.

Es ist schwer, sich von der rationellen Zusammensetzung des Hydrobenzamids Rechenschaft zu geben. Berzelius betrachtet dasselbe als die Stickstoffverbindung des seiner Hypothese zu Folge, dem Benzoylwasserstoff zu Grunde liegenden Radikals: $C_{14}H_6$, des Picramyls, worin auf 3 Aeq. Picramyl 2 Aeq. Stickstoff enthalten sind, und nennt es daher Stickstoffpicramyl. *H. K.*

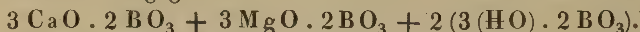
Hydrobenzoinamid, syn. mit Benzoinamid.

Hydroboracit ist ein natürlich vorkommendes Borat, dessen Zusammensetzung nach zwei Analysen von Hess ausgedrückt werden kann durch die Formel $3\,CaO \,.\, 4\,BO_3 + 3\,MgO \,.\, 4\,BO_3 + 18\,HO$. Das Verhältniss des Sauerstoffs in den Basen zu dem in der Borsäure = 3 : 4 ist nicht sehr wahrscheinlich, obgleich sich zur Unterstützung desselben anführen lässt, dass dasselbe Verhältniss im Boracit (s. d.) vorkommt. Berzelius hat aber, in Betracht dieser Unwahrscheinlichkeit, die Boracit-Formel $3\,MgO \,.\, 4\,BO_3$ aufgelöst in $MgO\ 2\,BO_3 + 2(MgO \,.\, BO_3)$, und es ist daher Grund vorhanden, beim Hydroboracit einen ähnlichen Ausweg einzuschlagen. Es kann dies auf zweierlei Art geschehen, nämlich entweder ganz analog wie beim Boracit, oder indem man das im Hydroboracit vorhandene Wasser als basisches betrachtet. Im ersten Falle erhält man die Formel:



$$\left.\begin{matrix}MgO\\CaO\end{matrix}\right\} . 2BO_3 + 2\left(\left.\begin{matrix}MgO\\CaO\end{matrix}\right\} . BO_3\right) + 18\,HO,$$

im zweiten Falle dagegen:



$$3\,CaO\,.\,2\,BO_3 + 3\,MgO\,.\,2\,BO_3 + 2\,(3\,(HO)\,.\,2\,BO_3).$$

Der Hydroboracit findet sich am Kaukasus in strahlig blätterigen Massen von der Härte des Gypses und einem specif. Gew. = 1,9. In erhitzten Säuren leicht lösbar. Vor dem Löthrohre giebt er die charakteristische Reaction der Borsäure. *Th. S.*

Hydrobromnaphta, syn. mit Aethylchlorür.

Hydrobrom-, Hydrochlor-, Hydroselensäure ff. s. **Brom-, Chlor-, Selen-Wasserstoffsäure** ff.

Hydrochinon, farbloses, bildet das Hauptproduct bei der trockenen Destillation der Chinasäure; entsteht aufserdem aus Chinon durch Zuführung von Wasserstoff. Von Wöhler[1]) entdeckt und analysirt. Formel $C_{12}\,H_6\,O_4$.

Zusammensetzung:

12 Aeq.	Kohlenstoff	900	65,46
6 »	Wasserstoff	75	5,45
4 »	Sauerstoff	400	29,09
		1375	100,00.

Am besten bereitet man es, indem man in eine warm gesättigte Chinonlösung, worin noch ungelöstes Chinon suspendirt seyn kann, schwefligsaures Gas leitet, bis die Lösung entfärbt oder alles Chinon aufgelöst ist. Aus 1 At. Chinon, 2 At. schwefliger Säure und 2 At. Wasser entstehen 1 At. farbloses Hydrochinon und 2 At. Schwefelsäure ($C_{12}\,H_4\,O_4 + 2\,SO_2 + 2\,HO = C_{12}\,H_6\,O_4 + 2\,SO_3$). Nach dem Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme krystallisirt das Hydrochinon, ohne dass die schwefelsäurehaltige Mutterlauge zersetzend darauf einwirkt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden gesammelt, einige Male mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und durch Behandeln mit Blutkohle und Umkrystallisiren gereinigt.

Es bildet farblose, sechsseitige Prismen mit schief aufgesetzter Endfläche, die sich leicht in Wasser und Alkohol, vorzüglich in der Wärme lösen. Es ist geruchlos, schmeckt süfslich und reagirt nicht auf Lackmuspapier. In einem Glasrohr erhitzt, schmilzt es schon bei gelinder Wärme, zieht sich an den Wänden hinauf und erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Zwischen zwei Schalen erhitzt sublimirt es in glänzenden Krystallblättern; bei plötzlichem stärkeren Erhitzen zerfällt es partiell in Chinon und grünes Hydrochinon. Mit Ammoniak färbt sich seine Lösung sogleich von der Oberfläche an braunroth und beim Verdunsten bleibt eine braune huminähnliche Masse zurück.

Wird farbloses Hydrochinon in einer mäfsig concentrirten und erwärmten Lösung von essigsaurem Bleioxyd aufgelöst, so schiefst beim Erkalten eine Verbindung von Hydrochinon mit essigsaurem Bleioxyd = ($PbO\,.\,\bar{A}c + C_{12}\,H_6\,O_4$) + ($PbO\,.\,\bar{A}c$ + 3 aq.) in farblosen, schiefen rhombischen Prismen an. Bei 100⁰ verlieren sie ihr Krystallwasser

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LI. 150. LXIX. 297.

und werden milchweiſs, bei stärkerem Erhitzen entweicht Essigsäure, zuletzt schmelzen sie und es sublimirt farbloses Hydrochinon. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich dagegen in siedendem. Von kaltem Alkohol wird sie fast gar nicht gelöst, von heiſsem aber scheint sie zersetzt zu werden, gleichwie von Aether, der schon in der Kälte Hydrochinon auszieht. Beim Vermischen der concentrirten wässerigen Lösung mit einer Lösung von Chinon scheidet sich grünes Hydrochinon aus. Wird die wässerige Lösung mit Ammoniak vermischt, so entsteht ein voluminöser, blassgelber Niederschlag, der nach kurzer Zeit zusammensinkt und sich in ein gelbgrünes, schweres Pulver verwandelt, das beim Trocknen tief braun wird und nach Chinon riecht.

Mit essigsaurem Kupferoxyd verbindet sich das Hydrochinon nicht. Die Lösung färbt sich sogleich tief safrangelb und beim Erhitzen scheidet sich rothes Kupferoxydul ab, unter Verflüchtigung von Chinon.

Sehr merkwürdig sind zwei Verbindungen des farblosen Hydrochinons mit Schwefelwasserstoff, die den letzteren offenbar als solchen, wie es scheint, an der Stelle von sogenanntem Krystallwasser enthalten. Das rhomboëdische Hydrochinon-Sulfhydrat, $3(C_{12}\,H_6\,O_4) + 2\,HS$, entsteht, wenn in eine ziemlich concentrirte kalte Lösung von Hydrochinon Schwefelwasserstoff geleitet wird. Die Verbindung scheidet sich sogleich in kleinen, farblosen, glänzenden Krystallen ab, und löst man diese durch gelindes Erwärmen, unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff, wieder in der Flüssigkeit auf, so schieſst sie beim langsamen Erkalten in gröſseren, sehr regelmäſsigen Rhomboëdern an. — Das prismatische Hydrochinon-Sulfhydrat, $2(C_{12}\,H_6\,O_4) + HS$, scheidet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine, bei ungefähr 40° gesättigte Lösung von Hydrochinon in kleinen, farblosen, platten Prismen ab, die sich aber in Prismen von ansehnlicher Gröſse verwandeln, wenn man die kleineren Krystalle durch Erwärmen wieder in der Flüssigkeit löst und dann langsam erkalten lässt. — Beide Verbindungen sind sich in ihrem Verhalten ganz gleich. Sie schmecken süſs und zugleich nach Schwefelwasserstoff. In trockenem Zustande sind sie ganz geruchlos, mit Wasser oder Alkohol befeuchtet riechen sie nach Schwefelwasserstoff, und beim Kochen der wässerigen Lösung mit schwefliger Säure scheidet sich Schwefel ab, mit essigsaurem Bleioxyd übergossen, bildet sich Schwefelblei, und aus der heiſs filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten die schon beschriebene Verbindung von Hydrochinon mit essigsaurem Bleioxyd in vollkommen farblosen Krystallen ab.

Str.

Hydrochinon, grünes. Von Wöhler[1]) entdeckt und analysirt. Formel $C_{12}\,H_5\,O_4$.

Zusammensetzung:

12	Aeq.	Kohlenstoff	900,0	66,05
5	»	Wasserstoff	62,5	4,59
4	»	Sauerstoff	400,0	29,36
			1362,5	100,00.

Das grüne Hydrochinon entsteht aus dem farblosen, wenn diesem durch oxydirende Materien, durch Eisenchlorid, Salpetersäure, chrom-

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LI. 152.

saures Kali, salpetersaures Silberoxyd etc. 1 Aeq. Wasserstoff entzogen wird. Aus dem Chinon entsteht es durch Zuführung von 1 Aeq. Wasserstoff. Man vermischt die Chinonlösung mit so viel schwefliger Säure, Zinnchlorür oder mit einer Lösung von farblosem Hydrochinon, bis die Flüssigkeit dunkelbraunroth geworden ist, das Hydrochinon scheidet sich dann alsbald in langen, prachtvoll grünen Krystallen ab. Ebenfalls entsteht es, wenn durch eine Chinonlösung ein galvanischer Strom geleitet wird, sowie im ersten Moment der Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Chlorwasserstoffsäure auf Chinon, wobei gleichzeitig braunes Sulfohydrochinon oder braunes Chlorhydrochinon gebildet wird.

Am besten verfährt man zur Darstellung dieses schönen Körpers auf folgende Weise: Man theilt eine concentrirte warme Chinonlösung in zwei gleiche Theile, vermischt die eine Hälfte mit soviel schwefliger Säure, als gerade zur Bildung von farblosem Hydrochinon erforderlich ist (bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und noch nicht nach schwefliger Säure riecht), und vermischt beide Lösungen. Beim Erkalten scheidet sich dann das grüne Hydrochinon in langen platten Nadeln ab, deren Farbe sich am besten mit dem metallischen Grün der Goldkäfer oder der Colibrifedern vergleichen lässt.

Bei starker Vergröfserung zeigen sich die feineren Krystalle mit rothbrauner Farbe durchsichtig. Es schmilzt schon bei gelinder Hitze zu einem rothbraunen Liquidum und sublimirt dabei partiell in grünen Blättchen, ein Theil wird zersetzt unter Bildung von Chinon. Es hat einen stechenden Geschmack und einen schwachen Geruch nach Chinon. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, in heifsem löst es sich in bedeutender Menge und beim Erkalten der tief braunrothen Lösung scheidet es sich in Krystallen wieder aus. Kocht man aber die Lösung, so wird es zersetzt, es destillirt Chinon über, und die zurückbleibende Flüssigkeit enthält farbloses Hydrochinon und eine braune theerartige Substanz. In Alkohol und Aether ist das grüne Hydrochinon mit gelber Farbe leicht löslich. Ammoniak löst es mit tief grüner Farbe, die aber an der Luft schnell in eine dunkelrothbraune übergeht.

Es verbindet sich nicht, wie das farblose Hydrochinon, mit essigsaurem Bleioxyd; wird aber die weingeistige Lösung mit essigsaurem Bleioxyd und einigen Tropfen Ammoniak vermischt, so entsteht ein lebhaft grüngelber Niederschlag. Durch salpetersaures Silberoxyd entsteht keine Fällung, auf Zusatz von Ammoniak wird sogleich das Silberoxyd reducirt.

Schweflige Säure verwandelt das grüne Hydrochinon in farbloses. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff wird es in gelbes Sulfohydrochinon verwandelt. *Str.*

Hydrochrysammid s. **Chrysamminsäure** (Supplement).

Hydrocyanharmalin s. **Harmalin** S. 774.

Hydrogen, syn. mit Wasserstoff.

Hydroleinsäure, entdeckt von Fremy[1]. Diese Säure bildet sich gleichzeitig mit Metolein-, Metamargarin-, Hydromargarin- und Hydromargaritinsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Gemenge von öl- und margarinsaurem Lipyloxyd und nachfolgender Behandlung mit Wasser. Die Zusammensetzung der Hydroleinsäure ist eben so wenig wie die der übrigen genannten Säuren zuverlässig bekannt, weil ihre Untersuchung zu einer Zeit vorgenommen wurde, in der die Zusammensetzung weder der Margarin- noch der Oelsäure richtig gekannt war. Die Darstellungsweise dieser verschiedenen Säuren, so wie ihre Trennungsweise ist folgende:

Man setzt zu Olivenöl nach und nach dasselbe Volumen Schwefelsäurehydrat, so allmälig, dass keine Erwärmung stattfindet, da sonst unter Entwickelung von schwefliger Säure, Bräunung und Zersetzung eintritt. Die Masse wird dick und zähe, indem sich die Säure vollkommen aus dem Oele löst. Es entstehen gepaarte Verbindungen von Schwefelsäure mit Lipyloxyd, Margarinsäure und Oelsäure. Man überlässt die Mischung 24 Stunden sich selber und giefst dann unter Abkühlung das doppelte Volumen kalten Wassers hinzu. Die Glycerinschwefelsäure löst sich darin auf, die schwefelsauren Verbindungen der Oel- und Margarinsäure scheiden sich als ölige syrupartige Flüssigkeiten oben ab, wenn man zu starke Erhitzung verhindert und nicht zuviel Wasser zugesetzt hat. Man nimmt sie ab und kann sie mit sehr wenig Wasser nochmals abwaschen. Schüttelt man dieselben alsdann mit viel Wasser, so löst sich alles auf; diese Lösung schmeckt sauer, ölig, hintennach bitter. Mit Alkalien sogleich gesättigt, liefert sie beim Abdampfen eigenthümliche Salze; mit anderen Metalloxyden bilden diese Doppelsäuren, welche zu trennen bis jetzt noch nicht gelungen ist, meist in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Verbindungen.

Lässt man aber die Lösung einige Zeit stehen, so trennt sich die Schwefelsäure von der Oel- und Margarinsäure und aus jeder der letzteren entsteht eine neue Säure, Metolein- (Oleonsäure, Berzelius) und die Metamargarinsäure (Paramargarinsäure, Berzelius), von denen die erstere flüssig, die zweite fest ist. Die Zersetzung ist erst nach einigen Tagen ganz vollendet. Man entfernt alsdann die wässerige Flüssigkeit, welche nur freie Schwefelsäure enthält, trocknet bei gelinder Wärme die gut mit Wasser gewaschenen Säuren, kühlt sie bis auf + 10° ab, presst die meiste Metoleinsäure ab und reinigt die Metamargarinsäure durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol.

Zwei andere Säuren entstehen aus dem Gemisch der schwefelsauren Oel- und Margarinsäure, wenn man ihre wässerige Lösung sogleich zum Sieden bringt: Hydroleinsäure (Paraoleonsäure, Berzelius) und Hydromargaritinsäure (Piotinsäure, Berzelius), genannt. Auch von diesen ist die erstere flüssig und leicht löslich in kaltem Alkohol, die letztere fest und beinahe unlöslich in kaltem, aber löslich in heifsem Alohol, wodurch sie sich leicht trennen lassen.

Wird die kalte Lösung des Gemisches der schwefelsauren Oel- und Margarinsäure, noch ehe ihre vollständige Zersetzung in Metolein- und Metamargarinsäure erfolgt ist, bis 100° erhitzt, so scheidet sich neben Metolein- und Hydroleinsäure eine von Fremy als eigenthümliche

---

[1]) Annalen der Chem. und Pharm. von Wöhler und Liebig. Bd. XIX. und Bd. XX.

Säure betrachtete feste, Hydromargarinsäure (Paramargarin-Piotinsäure, Berzelius) genannte bei 60° schmelzbare, im festen Zustand milchweifse Säure aus. Dieselbe Säure erhält man durch Zusammenschmelzen von gleichen Atomgewichten von Hydromargaritin- und Metamargarinsäure, wobei sich dieselben zu dieser nicht mehr durch Lösungsmittel trennbaren Doppelsäure vereinigen. Das Nähere über die Reindarstellung und über die Eigenschaften dieser fünf Säuren findet sich in den mit ihren einzelnen Namen bezeichneten Artikeln. Hier ist daher nur noch das Specielle von der Hydroleinsäure hinzuzufügen.

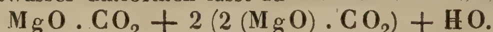
Nach Fremy reinigt man die nach oben angegebener Weise durch Zersetzung mittelst kochenden Wassers aus der Oleinschwefelsäure erhaltene Hydroleinsäure von beigemengter Hydromargaritinsäure durch Schütteln des Gemisches mit kaltem Alkohol, der die Hydroleinsäure löst, die Hydromargaritinsäure ungelöst zurücklässt. Die alkoholische Lösung wird 1 bis 2 Tage einer Temperatur von 0° ausgesetzt, wo die geringe Menge der mit aufgelösten Hydromargaritinsäure auskrystallisirt. Die kalt filtrirte Lösung wird verdampft und hinterlässt die Hydroleinsäure als gelbliches, schwach ätherartig riechendes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel. Auch kann man die Säure von der Hydromargaritinsäure befreien, wenn man die kalte alkoholische Lösung durch Wasser zersetzt und das abgeschiedene Oel längere Zeit einer niedrigen Temperatur aussetzt, wobei der Rest der Hydromargaritinsäure sich ebenfalls im festen Zustande absheidet.

Was ihre Zusammensetzung anbetrifft, so können die Formeln, welche Fremy annahm, dieselbe nicht ausdrücken, da er bei seiner Berechnung die unrichtige, damals für die Oelsäure gültige Formel zu Grunde legte. Bezieht man die von ihm erhaltenen Resultate auf die durch Gottlieb festgestellte Formel der Oelsäure, so scheinen dieselben mit der Annahme zu stimmen, dass sowohl die Hydrolein- wie die Metoleinsäure isomere Säuren sind, welche in ihre Constitution ein Aequivalent Wasser bei ihrer Entstehung aus dem ölsauren Lipyloxyd aufgenommen haben. Hiernach wäre die Formel für die Hydroleinsäure im wasserhaltigen Zustande: $C_{36}H_{35}O_5 = C_{36}H_{34}O_4 . HO$. Da aber seine Analysen der Säure, der Salze und die Atomgewichtsbestimmungen eine genügende Uebereinstimmung nicht eigentlich besitzen, so kann kein grofser Werth den aufgestellten Formeln beigelegt werden.

Die bemerkenswertheste Eigenschaft dieser Säure ist ihre Leichtlöslichkeit in kaltem Alkohol, da sie sich hierdurch, sowie durch die gröfsere Löslichkeit ihrer Salze in Wasser von der Metoleinsäure fast allein unterscheidet. *V.*

Hydrolith s. Gmelinit.

Hydromagnesit. Nach v. Kobell's Analyse besteht dies Mineral aus 3 At. Kohlensäure, 4 At. Talkerde und 4 At. Wasser, entsprechend der Formel $4 MgO . 3 CO_2 + 4 HO$, welche sich bei Annahme von 3 At. basischem Wasser — gleich 1 At. (MgO) — und 1 At. Hydratwasser umformen lässt zu



$$MgO . CO_2 + 2 (2 (MgO) . CO_2) + HO.$$

Hiernach wäre also der Hydromagnesit zu betrachten als zusammengesetzt aus 1 At. Magnesit $= MgO . CO_2$ und einer Verbindung von

der Form $2\,(2\,(MgO)\,.\,CO_2) + HO$. Dieselbe Zusammensetzung hat eine Gruppe der künstlich dargestellten Hydro-Magnesia-Carbonate. Man sehe hierüber: die chemische Constitution der wasserhaltigen Magnesia-Carbonate in Bezug auf polymere Isomorphie [1]. — Der Hydromagnesit bildet derbe Massen von strahliger oder erdiger Beschaffenheit, weifser Farbe, geringem Glanze und einem Härtegrade zwischen Gyps und Kalkspath. In Säuren ist er leicht und unter starkem Brausen löslich, gewöhnlich etwas Kieselerde zurücklassend. Findet sich im Serpentin von Kumi auf Negropont in Griechenland und zu Hobokan in New-Jersey. *Th. S.*

Hydromargarinsäure (Paramargarin-Piotinsäure, Berzelius), von Fremy entdeckt. Wahrscheinliche Formel: $C_{68}\,H_{70}\,O_{10} = C_{34}\,H_{36}\,O_6 + C_{34}\,H_{34}\,O_4 = C_{34}\,H_{35}\,O_5\,.\,HO + C_{34}\,H_{33}\,O_3\,.\,HO$. Die Entstehung dieser Säure s. Art. Hydroleinsäure. Da man sie nicht allein durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Margarin, sondern auch durch directes Zusammenschmelzen von Hydromargaritin- und Metamargarinsäure erhält, so muss sie wohl als eine Doppelsäure, aus diesen beiden gebildet, betrachtet werden. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Aus der nicht allzu concentrirten heifsen alkoholischen Lösung schiefst sie bei langsamem Erkalten in warzenförmigen weifsen Krystallen an, aus concentrirten Lösungen krystallisirt sie in feinen Nadeln. In der Wärme schmilzt sie und erstarrt bei $+ 60^0$ zu einer krystallinischen milchweifsen Masse. In höhörer Temperatur verliert sie Wasser und verwandelt sich ganz in Metamargarinsäure. Die neutralen Salze der Alkalien mit dieser Säure sind, wie bei den meisten der fetten Säuren, in Wasser löslich, diejenigen, welche alkalische Erden oder schwere Metalloxyde zur Basis haben, sind in Wasser unlöslich. Die sauren Salze dieser Säure sind zumeist in heifsem Alkohol löslich und krystallisiren daraus beim Erkalten in Nadeln; Zusatz von Wasser zu der heifsen alkoholischen Lösung des sauren Kalisalzes scheidet aber reine Säure ab, während neutrales Salz gelöst bleibt. *V.*

Hydromargaritinsäure (Piotinsäure), von Fremy entdeckt. Wahrscheinliche Formel: $C_{34}\,H_{35}\,O_5 = C_{34}\,H_{34}\,O_4\,.\,HO$. Die Bildung und Darstellung dieser Säure s. Art. Hydroleinsäure. Die damit durch die Bereitungsart vermengte Hydroleinsäure lässt sich mit kaltem Alkohol zum gröfsten Theil leicht daraus ausziehen, da die Hydromargaritinsäure darin fast unlöslich ist. Man wäscht sie mehrmals mit kaltem Alkohol ab und krystallisirt sie wiederholt aus siedendem Alkohol um. So gereinigt bildet sie harte, farblose Prismen, deren Ansehen sehr verschieden von dem der übrigen fetten Säuren ist. Sie besitzt weder Geschmack noch Geruch, schmilzt in der Wärme, erstarrt bei $+ 68^0$. Bei höherer Temperatur verliert sie Wasser und Metamargarinsäure destillirt über. Ob aber diese nicht selbst theilweise zersetzt wird unter Bildung kohlenwasserstoffhaltiger Producte ist zweifelhaft, denn zur Zeit dieser Untersuchung hielt man auch die Margarinsäure für unverändert destillirbar, was bekanntlich nicht der Fall ist.

---

[1]) Pogg. Annal. LXVIII, 376.

Es ist möglich, dass hierin der Grund der geringen Uebereinstimmung von Fremy's Atomgewichtsbestimmungen liegt.

Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, kalter Alkohol nimmt nur wenig davon auf, von heifsem wird sie aber sehr leicht gelöst. Ihre Salze mit alkalischer Basis sind löslich, die übrigen Salze unlöslich in Wasser, und ihr Verhalten dem der metamargarinsauren Salze sehr ähnlich. *V.*

Hydrometer s. Araeometer.

Hydrophan s. Opal.

Hydrophit s. Serpentin.

Hydropische Flüssigkeit. Die Flüssigkeit, welche sich bei bestimmten Krankheitsprocessen in verschiedenen Theilen des lebenden Körpers, in der Bauchhöhle, Brusthöhle, dem Unterhautzellgewebe u. s. w. nicht selten in grofser Menge ansammelt, kommt in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nahezu mit dem Blutserum überein: sie unterscheidet sich von demselben nur durch die relativen Mengenverhältnisse ihrer Bestandtheile. Das reine hydropische Fluidum ist meistens klar, wasserhell und farblos, zuweilen gelblich oder grünlich gefärbt, selten trübe und molkenartig. Dasselbe reagirt in der Regel alkalisch, nur ausnahmsweise ist es neutral oder schwach sauer. Seine Consistenz erscheint fast immer dünnflüssig, blofs in den Cysten des Ovarium findet man es nicht selten fadenziehend, schleimig. Das specif. Gewicht schwankt von 1010 bis 1020 und darüber. Die chemischen Bestandtheile der hydropischen Flüssigkeit sind wie im Blutserum: Wasser, Eiweifs, Extractivstoffe, Fett und Salze (Chlormetalle, schwefelsaure und phosphorsaure Alkalien nebst Erden). Die Quantität derselben wechselt in hohem Grade. In der Regel enthält sie bei derselben Menge von Salzen mehr Wasser und weniger organische Stoffe als das Blutserum. Marcet fand in der Flüssigkeit einer Hydrocele: Wasser 920, Eiweifs und Extractivstoffe 71,5, Salze 8,5. v. Bibra bei Ascites: Wasser 956, Eiweifs 29, Extractivstoffe 9, Fett 7, Salze 8. Vogel dagegen bei derselben Krankheit: Wasser 988, Eiweifs 0,9, Extractivstoffe und Salze 10.

Aufser den erwähnten Bestandtheilen kommen in selteneren Fällen noch andere vor. Dahin gehört zunächst der Harnstoff, welcher bei gestörter Nierenthätigkeit zu 0,42 — 0,68 Procent gefunden wurde. Ferner Gallenfarbstoff: die Flüssigkeit erscheint dann gelblich gefärbt und lässt bei Zusatz von Salpetersäure den bekannten Farbenwechsel wahrnehmen. In den Cysten des Ovariums ist sehr oft eine durch Essigsäure fällbare und im Ueberschuss derselben unlösliche, mit dem Schleimstoff übereinkommende Materie vorhanden, welche die Ursache der fadenziehenden Consitenz ist. In der Hydroceleflüssigkeit zeigt sich das Cholesterin meistens in beträchtlicher Menge.

Endlich enthält das hydropische Fluidum zuweilen noch Faserstoff. Sie gerinnt in diesem Falle kürzere oder längere Zeit nach ihrer Entleerung. *F.*

Hydrorhodeoretin. In Berührung mit basischen Oxyden nimmt das Rhodeoretin (s. Jalappenharz) 1 At. Wasser auf und ver-

wandelt sich in Hydrorhodeoretin. Von Kayser[1]) entdeckt. Formel: $C_{42}H_{36}O_{21}$.

Zusammensetzung:

42 Aeq.	Kohlenstoff	3150	55,26
36 »	Wasserstoff	450	7,90
21 »	Sauerstoff	2100	36,84
		5700	100,00.

Rhodeoretin wird in concentrirtem kaustischen Ammoniak gelöst, ein Ueberschuss von letzterem durch Abdampfen entfernt und die Lösung mit Bleiessig vermischt, wodurch ein weifser flockiger Niederschlag von Hydrorhodeoretin Bleioxyd entsteht. Dieser wird in reinem Wasser aufgeschlämmt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, farblose, sauer reagirende Lösung lässt beim Verdampfen im Wasserbade des Hydrorhodeoretin als schwach bräunliche, amorphe Masse zurück, die im Aeufseren dem Jalappenharze ähnlich ist. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Essigsäure, nicht in Aether, ist geruchlos und hat einen starken, rein bittern Geschmack. Sie sintert bei 100° zusammen und schmilzt einige Grade darüber zu einer gelben Flüssigkeit. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt das Hydrorhodeoretin mit heller, etwas rufsender Flamme. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt, wobei es sich ebenso wie das Rhodeoretin schön carminroth färbt. In kalter Salpetersäure ist es ohne Zersetzung löslich.

Die wässerige Lösung des Hydrorhodeoretins wird nicht durch die neutralen Salze der alkalischen Erden und Metalloxyde gefällt. Basisches essigsaures Bleioxyd erzeugt einen weifsen Niederschlag $= 2PbO . C_{42}H_{36}O_{21}$.

Die Barytverbindung, $BaO . 2 C_{42} H_{36} O_{21}$, durch Sättigen einer Hydrorhodeoretin-Lösung mit Barytwasser und Verdunsten zur Trockne erhalten, bildet ein im Wasser und Alkohol leicht lösliches weifses Pulver.

Die Kaliverbindung, $KO . 3 C_{42} H_{36} O_{21}$, erhält man durch Auflösen von Rhodeoretin oder Hydrorhodeoretin in einer siedenden Lösung von kohlensaurem Kali, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, welcher beigemengtes kohlensaures Kali zurücklässt. Die weingeistige Lösung reagirt neutral und hinterlässt beim Verdampfen die Verbindung als amorphe, gelblich gefärbte Masse. *Str.*

Hydrotalkit. Ein im Serpentin von Snarum in Norwegen vorkommendes Mineral, welches Hochstetter zusammengesetzt fand aus 10,54 Kohlensäure, 12,00 Thonerde, 6,90 Eisenoxyd, 36,30 Talkerde, 32,66 Wasser und 1,20 unlöslichem Rückstand. Dies entspricht nahe 3 At. Kohlensäure, 2 At. Thonerde und Eisenoxyd, 12 At. Talkerde und 24 At. Wasser, führt aber zu keiner wahrscheinlichen Formel, weshalb Berzelius geneigt ist, den Hydrotalkit für ein Gemenge anzusehen. Möglicherweise ist derselbe ein verunreinigtes Talkerdehydrat von der Form $MgO . 2HO$ oder $MgO . 3HO$. In Säuren unter schwachem Brausen löslich. *Th. S.*

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LI. 90.

Hydrothiocarbonsäure, syn. mit Kohlenschwefelwasserstoffsäure.

Hydrothiocyansäure, syn. mit Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Hydrothionäther, syn. mit Aethylsulfuret.

Hydrothionige Säure, i. e. schwefelhaltige Schwefelwasserstoffsäure.

Hydrothionsäure, syn. mit Schwefelwasserstoffsäure.

Hydroxalsäure, syn. mit Zuckersäure.

Hydroxanthinsäure, syn. mit Xanthogensäure s. Aethersulfokohlensäure (Supplement).

Hydurilsäure. Zersetzungsproduct der Harnsäure, von Schlieper[1]) entdeckt. Formel: $2\,HO . C_{12}\,H_3\,N_3\,O_9$.

Zusammensetzung:

12	Aeq.	Kohlenstoff	900,0	34,70
5	»	Wasserstoff	62,5	2,40
3	»	Stickstoff	525,0	20,47
11	»	Sauerstoff	1100,0	42,43
			2587,5	100,00

Sie wurde bei der Oxydation von Harnsäure mit Salpetersäure von 1,25 specif. Gew. einmal zufällig erhalten, spätere Versuche, sie wieder hervorzubringen, blieben ohne Erfolg. Die vom gebildeten Alloxan abgegossene Mutterlauge wurde in gelinder Wärme concentrirt, die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Filter gesammelt und durch Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Sie waren das saure Ammoniaksalz der Hydurilsäure. Diese Verbindung kann selbst durch siedende concentrirte Salzsäure nicht zerlegt werden, sie wurde deshalb mit Kali bis zur Austreibung des Ammoniaks gekocht und die Hydurilsäure durch Uebersättigen mit Salzsäure abgeschieden.

Sie bildet ein weifses, lockeres, aus feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver, das in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich ist, sich aber in heifsem Wasser auflöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Schwärzung aufgenommen und kann durch Wasser theilweise wieder gefällt werden. Heifse verdünnte Salpetersäure verwandelt sie unter Gasentwickelung in eine neue Säure, die Schlieper Nitrohydurilsäure ($C_8 H_2 N_3 O_{14}$) nennt. Diese weicht im Aeufseren kaum von der Hydurilsäure ab, und auch zu Wasser, Alkohol und Schwefelsäure verhalten sich beide Säuren ähnlich; die Nitrohydurilsäure löst sich aber in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung und kann durch Wasser wieder abgeschieden worden. Trocken erhitzt verbrennt sie wie Schiefspulver.

Die Hydurilsäure zerlegt in der Wärme die kohlensauren Alkalien, und bildet neutrale Salze unter Austreibung der Kohlensäure.

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. LVI. 11.

Das neutrale Ammoniaksalz, $2\,NH_4O\,.\,C_{12}H_3N_3O_9 + aq$, krystallisirt in langen, plattgedrückten, silberglänzenden Nadeln, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen. Beim Vermischen der Lösung mit Säuren fällt das saure Ammoniaksalz in feinen weifsen Nadeln nieder.

Neutrales hydurilsaures Natron, $2\,NaO\,.\,C_{12}H_3N_3O_9 + 5\,aq.$, ist ein weifses krystallinisches Pulver, das sich ziemlich leicht in Wasser löst und bei 100° sein Krystallwasser verliert.

Hydurilsaures Silberoxyd, $2\,AgO\,.\,C_{12}H_3N_3O_9$, durch wechselseitige Zersetzung von neutralem hydurilsaurem Ammoniumoxyd mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten, bildet einen weifsen Niederschlag, der beim Trocknen grau wird. *Str.*

Hygroceramen s. Alcarazas.

Hygrometrie. Die Hygrometrie hat zur Aufgabe: die Bestimmung der Spannkraft und Menge des Wasserdampfes, welcher zu irgend einem Zeitpunkte in einem gegebenen Luftraume wirklich enthalten ist, so wie die Vergleichung dieser Dampfmenge mit derjenigen, die zu derselben Zeit in demselben Raume enthalten seyn könnte (vergl. Bd. I. S. 566).

Man hat zu diesem Zwecke verschiedene Verfahrungsweisen ersonnen. Alle setzen sie eine richtige Tafel über die Spannkräfte des Wasserdampfes beim Sättigungszustande der Luft für die in der Atmosphäre vorkommenden Temperaturen voraus.

Ueber die gröfsten Spannungen des Dampfes im leeren Raume kennt man eine grofse Anzahl Untersuchungen, über welche das Wichtigste, was zur Zeit der Abfassung des Artikels Dampf (Bd. II. S. 437) bekannt war, dort mitgetheilt ist. Seitdem haben sich Magnus[1]) und Regnault[2]) fast gleichzeitig mit diesem so wichtigen Gegenstande beschäftigt. Wir lassen die von diesen beiden Physikern für Temperaturen unter 100° gewonnenen Resultate hier folgen, weil sie bei der grofsen Uebereinstimmung, welche sie zeigen, mehr als alle früher bekannt gewordenen Angaben, eine sichere Stütze für hygrometrische Untersuchungen zu werden, versprechen.

Spannkraft des Wasserdampfes in Millimetern von — 32° bis zu + 100° C.

Temperatur.	Regnault. Spannkraft.	Regnault. Unterschied.	Magnus. Spannkraft.	Temperatur.	Regnault. Spannkraft.	Regnault. Unterschied.	Magnus. Spannkraft.	Magnus. Unterschied.
— 32	0,310			— 19	0,916	0,075	0,999	0,083
— 31	0,336	0,026		— 18	0,996	0,080	1,089	0,090
— 30	0,365	0,029		— 17	1,084	0,088	1,186	0,097
— 29	0,397	0,032		— 16	1,179	0,095	1,290	0,104
— 28	0,431	0,034		— 15	1,284	0,105	1,403	0,113
— 27	0,468	0,037		— 14	1,398	0,114	1,525	0,122
— 26	0,509	0,041		— 13	1,521	0,123	1,655	0,130
— 25	0,553	0,044		— 12	1,656	0,135	1,796	0,141
— 24	0,602	0,049		— 11	1,803	0,147	1,947	0,151
— 23	0,654	0,052		— 10	1,963	0,160	2,190	0,162
— 22	0,711	0,057		— 9	2,137	0,174	2,284	0,175
— 21	0,774	0,063		— 8	2,327	0,190	2,471	0,187
— 20	0,841	0,067	0,916	— 7	2,533	0,206	2,671	0,200

[1]) Pogg. Annal. Bd. 61. S. 225.
[2]) Pogg. Annal. Ergänzungsband II. S. 119.

Temperatur.	Regnault. Spannkraft.	Regnault. Unterschied.	Magnus. Spannkraft.	Magnus. Unterschied.	Temperatur.	Regnault. Spannkraft.	Magnus. Spannkraft.
— 6	2,758	0,225	2,886	0,215	49	87,499	87,494
— 5	3,004	0,246	3,115	0,229	50	91,982	91,965
— 4	3,271	0,267	3,361	0,246	51	96,661	96,630
— 3	3,553	0,282	3,624	0,263	52	101,543	101,497
— 2	3,879	0,326	3,905	0,281	53	106,636	106,572
— 1	4,224	0,345	4,205	0,300	54	111,945	111,864
0	4,600	0,376	4,525	0,320	55	117,478	117,378
+ 1	4,940	0,340	4,867	0,342	56	123,244	123,124
2	5,302	0,362	5,231	0,364	57	129,251	129,109
3	5,687	0,385	5,619	0,388	58	135,505	135,341
4	6,097	0,410	6,032	0,423	59	142,015	141,829
5	6,534	0,437	6,471	0,439	60	148,791	148,579
6	6,998	0,464	6,939	0,468	61	155,839	155,603
7	7,492	0,494	7,436	0,497	62	163,170	162,908
8	8,017	0,525	7,964	0,528	63	170,791	170,502
9	8,574	0,557	8,525	0,561	64	178,714	178,397
10	9,165	0,591	9,126	0,601	65	186,945	186,601
11	9,792	0,627	9,751	0,625	66	195,496	195,124
12	10,457	0,665	10,421	0,670	67	204,376	203,975
13	11,162	0,705	11,130	0,709	68	213,596	213,166
14	11,908	0,746	11,882	0,752	69	223,165	223,706
15	12,699	0,791	12,677	0,795	70	233,093	232,606
16	13,536	0,837	13,519	0,842	71	243,393	242,877
17	14,421	0,885	14,409	0,890	72	254,073	253,530
18	15,357	0,936	15,351	0,942	73	265,147	264,577
19	16,346	0,989	16,345	0,994	74	276,624	276,029
20	17,391	1,045	17,396	1,051	75	288,517	287,898
21	18,495	1,104	18,505	1,109	76	300,838	300,193
22	19,659	1,164	19,675	1,170	77	313,600	312,934
23	20,888	1,229	20,909	1,234	78	326,811	326,127
24	22,184	1,296	22,211	1,302	79	340,488	339,786
25	23,550	1,366	23,582	1,371	80	354,643	353,926
26	24,988	1,438	25,026	1,446	81	369,287	368,558
27	26,505	1,517	26,547	1,521	82	384,435	383,697
28	28,101	1,596	28,148	1,601	83	400,101	399,357
29	29,782	1,681	29,832	1,684	84	416,298	415,552
30	31,548	1.766	31,602	1,770	85	433,041	432,295
31	33,406	1,858	33,464	1,862	86	450,344	449,603
32	35,359	1,953	35,419	1,955	87	468,221	467,489
33	37,411	2,052	37,473	2,054	88	486,687	485,970
34	39,565	2,154	39,630	2,167	89	505,759	505,060
35	41,827	2,262	41,893	2,263	90	525,450	524,775
36	44,201		44,268		91	545,778	545,133
37	46,691		46,758		92	566,757	566,147
38	49,302		49,368		93	588,406	587,836
39	52,039		52,103		94	610,740	610,217
40	54,906		54,969		95	633,778	633,305
41	57,910		57,969		96	657,535	657,120
42	61,055		61,109		97	682,029	681,683
43	64,346		64,396		98	707,280	707,000
44	67,790		67,833		99	733,305	733,100
45	71,391		71,427		100	760,000	760,000
46	75,158		75,185				
47	79,093		79,111				
48	83,204		83,212				

In der Luft zeigen die Wasserdämpfe beim Sättigungszustande dieselbe Spannkraft wie im leeren Raume. Die Richtigkeit dieses, von den Physikern längst, wenigstens als annähernd wahr angenommenen Satzes ist neuerdings von Regnault durch mit

grofser Sorgfalt ausgeführte Versuche bestätigt worden [1]). Die von ihm für den Wasserdampf in der Luft gefundenen Spannungen zeigen sich zwar durchgängig etwas kleiner als im leeren Raume; allein der Unterschied ist so gering, dass Regnault selbst geneigt ist, denselben einem constanten Beobachtungsfehler zuzuschreiben.

So oft demnach ein gegebener Luftraum bei bekannter Temperatur mit Wasserdampf gesättigt ist, erfährt man die Spannkraft desselben unmittelbar aus der vorstehenden Tafel. Will man nun auch für die bei dieser Temperatur (t') gefundene Spannkraft (p') das Gewicht von 1000 C.C. Dampf berechnen, so hat man nur in der Gleichung

$$d' = d \frac{p'}{p} \frac{(1 + \alpha t)}{(1 + \alpha t')} \text{ (Bd. II., S. 455);}$$

für α den Ausdehnungscoefficienten der Gase durch die Wärme, ferner $t = o$; $p = 760$ und $d = 0{,}80557$ = dem Gewichte von 1000 C. C. Wasserdampf bei 0° und 760 Millim. Pressung zu setzen. Man findet dann das gesuchte Gewicht d' in Grammen ausgedrückt:

$$= \frac{p'}{943{,}4\,(1 + 0{,}00366\, t')} \quad (\alpha).$$

Die Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes, so wie desjenigen der Ausdehnung gasförmiger Körper, zur Bestimmung der Dichtigkeitsveränderungen gesättigter Wasserdämpfe, ist zwar allerdings nicht in aller Strenge richtig. Der Fehler, der hierdurch begangen wird, ist jedoch nach den neuesten Erfahrungen über diesen Gegenstand (Regnault) innerhalb der Gränzen der in der Atmosphäre vorkommenden Temperaturen sehr gering, und kann unbeachtet bleiben.

Nur selten ist die Luft mit Wasserdampf gesättigt. Um die Spannkraft oder Menge desselben kennen zu lernen, bedarf es daher gewöhnlich der Anstellung besonderer Versuche und Messungen. Mit dem Worte Hygrometer bezeichnet man jede, zu derartigen Messungen geeignete Geräthschaft.

Brunner's Hygrometer. Die Menge der Luftfeuchtigkeit kann direct bestimmt werden, indem man ein abgemessenes Volum Luft durch ein Glasrohr leitet, welches Asbest oder gröblich zerstofsenen Bimstein enthält, den man mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet hat. Die Luft, während sie durch dieses Rohr geht, wird vollkommen ausgetrocknet. Der Gewichtsunterschied des letzteren vor und nach dem Versuche giebt daher unmittelbar die gesuchte Dampfmenge. Diese Methode ist zuerst von Brunner angewendet worden [2]).

Die zur Ausführung derselben erforderliche Geräthschaft besteht aus zwei Uförmigen Röhren von 0,18 Metern Höhe, voll gröblich zerstofsenen Bimsteins, getränkt mit Schwefelsäure. Beide verbunden sind bestimmt, die Feuchtigkeit der durchgehenden Luft vollständig aufzusaugen. Schon die erste ist gewöhnlich zu diesem Zwecke hinreichend; die zweite muss aber der Sicherheit wegen und zur Controle zugefügt werden. Den Durchgang einer messbaren Menge atmosphärischer Luft bewerkstelligt man mittelst eines geräumigen Sauggefäfses (Aspirators) von wenigstens 20 — 30 Litre Inhalt, nach Art des Bd. I., Taf. II., Fig. 4 abgebildeten Aspirators. Der obere Boden ist mit zwei Oeffnungen

---

1) Pogg. Annal. B. 65. S. 136.
2) Pogg. Annal. B. 20. S. 274.

versehen, durch deren eine im Thermometer mit einen Kork luftdicht eingesetzt ist. In die andere Oeffnung mündet, ebenfalls durch einen Kork luftdicht eingekittet, eine rechtwinklich gebogene Glasröhre, an deren äusserem Ende jene beiden Uförmig gestaltetem gewogenen Röhrchen befestigt werden, und die man zum Theil mit Chlorcalcium füllt, um zu verhindern, dass durch sie Feuchtigkeit aus dem mit Wasser gefüllten Behälter zu den Schwefelsäure enthaltenden Röhren gelangt. Der als Aspirator dienende Wasserbehälter hat dicht über dem unteren Boden eine durch einen Hahn verschliefsbare Ansatzröhre mit verengter Mündung, aus der beim Oeffnen des Hahns das Wasser in demselben Maafse ausfliefst, als durch die Uförmigen Röhren Luft von aufsen oben nachdringt.

Der Aspirator kann nach Bequemlichkeit in einem Zimmer aufgestellt seyn. Dann muss aber die Luft mit Hülfe eines Leitungsrohrs unmittelbar an dem Orte geschöpft werden, dessen Feuchtigkeitszustand untersucht werden soll. An demselben Orte bestimmt man das Temperaturmittel t während der Dauer des Versuchs. Die Temperatur im Innern des Sauggefäfses t', so wie der Barometerstand b werden erst zu Ende des Versuchs aufgezeichnet.

Während der Aspirator in Wirksamkeit ist, wird die äufsere Luft aufgesogen und, indem sie durch die Trockenröhre streicht, ihres Wassergehaltes beraubt. Das ausgeströmte Wasser, abgewogen und auf seine Dichtigkeit bei 4^0 reducirt, giebt das Volum V der in den Aspirator eingedrungenen Luft. Diese Luft ist mit Feuchtigkeit bei der Temperatur von t'^0 gesättigt; um ihr Zeit zu lassen, sich mit dem Drucke der äufseren Luft ins Gleichgewicht zu setzen, dürfen die Trockenröhren erst einige Minuten nach dem Abschlusse des unteren Hahns abgenommen werden.

Es sey f die Spannkraft des Dampfes in der Atmosphäre, f' die Spannkraft des gesättigten Dampfes bei t'^0, $b - f'$ die Spannkraft der trockenen Luft im Aspirator. Dieselbe Luft im Freien war für sich nur dem Drucke $b - f$ ausgesetzt. Daher das Volum der aufgesogenen Luft, wenn man zugleich berücksichtigt, dass sie aufsen die Temperatur t besafs:

$$V \cdot \frac{b - f'}{b - f} \cdot \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'}.$$

Denselben Umfang hatte der in den Trockenröhren verdichtete Wasserdampf. Sein aus der Gewichtszunahme dieser Röhren gefundenes Gewicht sey D, so ist das Gewicht von 1000 C. C. Dampf bei t^0 und der Spannung f:

$$\frac{1000\, D}{V} \cdot \frac{b - f}{b - f'} \cdot \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t} = \frac{f}{943{,}4\,(1 + \alpha . t)}.$$

Das zweite Glied dieser Gleichung ist nach Formel (α) bestimmt. Wenn nämlich diese Formel schon erfahrungsmäfsig Geltung hat, um das Gewicht gesättigter Dämpfe zu berechnen, so ist ihre Anwendbarkeit für ungesättigte Dämpfe um so mehr gerechtfertigt. Man findet hiernach die Spannkraft des atmosphärischen Wasserdampfes bei t'^0 Temperatur:

$$f = 943400\, \frac{D}{V} \cdot \frac{b - f}{b - f'} \cdot (1 + \alpha t').$$

Durch die Brunner'sche Methode lässt sich die mittlere Spannkraft und Menge des Dampfes in der Luft, während der Dauer eines

Versuchs, mit jeder zu wünschenden Schärfe erlangen; allein die Ausführung ist etwas umständlich und zeitraubend; daher dieses Verfahren sich weniger zu laufenden Versuchen, als zum Studium des Ganges anderer Hygrometer empfiehlt.

Daniell's Hygrometer. Wenn die atmosphärische Luft bei unverändertem Barometerstande langsam erkaltet, so kühlen sich auch die Dämpfe ab, welche sie enthält und nähern sich dadurch ihrem Sättigungspunkte, ohne dass ihre Spannkraft sich ändern kann, bis sie endlich bei fortdauerndem Sinken der Temperatur ein Maximum ihrer Dichtigkeit (den Sättigungspunkt) erreichen. Dieser Temperaturpunkt, bei welchem also, wenn er die herrschende Temperatur bezeichnete, die Atmosphäre gerade mit Dampf gesättigt seyn würde, hat den Namen Thaupunkt erhalten, weil Abkühlung unter denselben eine theilweise Verdichtung zu tropfbarer Flüssigkeit (einen Thauniederschlag) bewirkt.

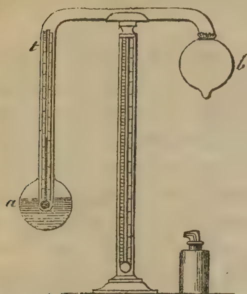
Kennt man die herrschende Temperatur und den Thaupunkt, so ergiebt sich die Spannkraft des wirklichen und möglichen Dampfgehaltes der Luft unmittelbar aus den Tabellen. Der absolute und relative atmosphärische Feuchtigkeitszustand lässt sich dann leicht berechnen (Bd. I. S. 567).

Diesen Weg zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit hat zuerst Dalton eingeschlagen. Er bediente sich dazu eines Verfahrens, das früher schon Le Roy empfohlen hatte. Ein Glas oder besser ein silberner Becher wird mit kaltem, nach Erforderniss durch Eis oder auflösliche Salze abgekühltem Wasser gefüllt und ein recht empfindliches Thermometer hineingestellt. Die Kälte der abgekühlten Gefäſswand theilt sich der umgebenden Luft mit, ihre Temperatur sinkt und bald gelangt der in ihr verbreitete Dampf auf seinen Sättigungspunkt. So wie sich jetzt ihre Temperatur noch weiter erniedrigt, kann sich nicht aller Dampf mehr gasförmig erhalten, ein Theil wird verdichtet und setzt sich als Thau an der kalten Wand des Bechers ab. Gesetzt, die Temperatur der Luft sei 16⁰ und das Thermometer im Wasser zeige 8⁰ in dem Augenblicke, da der Becher mit einem zarten, aber noch deutlich sichtbaren Anfluge von Feuchtigkeit überzogen wird. Man gieſse das Wasser in ein anderes ähnliches Gefäſs, dessen Wände noch ganz trocken und rein sind. Angenommen, es bilde sich nicht mehr die geringste Spur eines Thauniederschlags und das eingetauchte Thermometer zeige 9⁰, so muss der Thaupunkt niedriger als 9⁰, aber höher als 8⁰ liegen. 8,5⁰ ist ein genäherter Werth dafür. Nun ist die der Temperatur 16⁰ zugehörige Spannung des Dampfes im Sättigungszustande 13,536 Millimeter, für 8,5⁰ findet man 8,280 Millimeter. Dieselbe Spannkraft besitzt aber dieser bei 8,5⁰ gesättigte Dampf auch bei 16⁰, weil er sich in der Atmosphäre, während er sich erwärmte, frei ausdehnen konnte. Der relative Wassergehalt der Luft am Beobachtungsorte wird folglich durch die Zahl $\frac{8,280}{13,536} = 0,61$ ausgedrückt, d. h. sie enthält 61 Proc. der Wassermenge, welche sie bei der herrschenden Temperatur aufzunehmen vermochte.

Das beschriebene Verfahren ist mit Beibehaltung des Princips von den Physikern auf verschiedene Weise abgeändert worden. Den meisten und dauerndsten Beifall erwarb sich eine von Daniell erdachte, und

nach ihm benannte Geräthschaft, Fig. 116. Sie besteht aus zwei Glaskugeln *a* und *b*, die durch eine weite gekrümmte Röhre verbunden sind. Beide sind luftleer und *a* ist zur Hälfte mit Aether gefüllt, in welchen das Behälter eines sehr empfindlichen Thermometers taucht, welches in der Röhre eingeschlossen ist. *b* ist mit Mousselin umgeben. Träufelt man etwas Aether auf diese Hülle, so hat die hierdurch bewirkte Abkühlung der Kugel *b* eine Verdichtung des im inneren Raum derselben enthaltenen oder in diesen Raum eindringenden Dampfes zur Folge. Daher Verdampfung der Flüssigkeit in *a* und allmäliges Erkalten derselben. Der Thaupunkt wird endlich erreicht, überschritten und eine dünne Lage Flüssigkeit an der Kugel abgesetzt. Um die erste Bildung derselben sichtbarer zu machen, pflegt man die Kugel *a* entweder ganz oder doch in der Höhe des Thermometer-Behälters zu vergolden oder zu versilbern. — Ein gleichgehendes Thermometer, an demselben Apparate angebracht, zeigt die Lufttemperatur.

Fig. 116.



Regnault hebt an dem Daniell'schen Hygrometer mehrere Uebelstände hervor. Der Aether in der Kugel *a* zeigt in seinen verschiedenen Schichten beträchtliche Temperaturunterschiede. Theils hierdurch, theils wegen unvollkommener Leitfähigkeit des Glases ist das eingeschlossene Thermometer kein ganz verlässlicher Anzeiger derjenigen Temperatur, welche den ersten Thauniederschlag bewirkt.

Die Handhabung des Apparats erfordert eine lange Anwesenheit des Beobachters nahe bei demselben; was nicht ohne Einfluss auf die Feuchtigkeit und die Temperatur der Luft bleiben kann.

Das Instrument ist überdies nicht in allen Fällen anwendbar. Denn bei hoher Temperatur und trockener Luft ist es unmöglich auf der Kugel *a* einen Thau hervorzurufen, selbst wenn man grofse Mengen Aether auf die Kugel *b* schüttet.

Regnault[1]) schlägt daher den Physikern ein anderes Instrument vor, welches von diesen Mängeln frei ist; dessen Gebrauch übrigens Döbereiner weit früher, nämlich schon im Jahre 1822, anempfohlen hat.

Ein Gefäfs von dünnem Silberblech, polirt und in Fingerhutsform, 45 Millimet. hoch, 20 Millimet. weit, passt drang auf ein an beiden Enden offenes Glasrohr, welches seitwärts eine Oeffnung besitzt, an die sich ein Bleirohr schliefst. Die obere Oeffnung des Glasrohrs ist durch einen Kork geschlossen, der den Stiel eines Thermometers hindurchlässt, dessen Behälter sich mitten im Silbernapf befindet. Ein dünnes Glasrohr geht durch denselben Pfropf bis auf den Boden des Napfs. Man schüttet Aether oder Weingeist in diesen letzteren, verschliefst die obere Oeffnung und treibt durch die bis auf den Boden hinabreichende feine Röhre Luft ein; entweder mit dem Munde oder mittelst einer mit Luft gefüllten Blase, oder mittelst eines mit dem Ende des Bleirohrs verbundenen Saugapparates.

---

[1]) Pogg. Annal. B. 65. S. 338.

Die eingetriebene Luft geht durch den Aether, dessen Temperatur dadurch sehr bedeutend erniedrigt und sogar unter 0° gebracht werden kann. Man hat es übrigens bei einiger Uebung ganz in der Gewalt, die Stärke der Abkühlung nach Belieben zu leiten. Die gebildeten Aetherdämpfe bleiben in dem Aspirator oder werden doch durch das Bleirohr hinlänglich weit von dem Hygrometer fortgeführt. Die Temperaturerniedrigung kann mittelst eines Fernrohrs beobachtet werden.

Der Gebrauch dieses Instruments, gleich wie der des Daniell'schen Hygrometers und aller auf demselben Principe beruhenden Vorrichtungen, erfordert stets die Anstellung eines Versuchs, der Zeit in Anspruch nimmt. Diese Methode ist daher wenig geeignet, um den Feuchtigkeitszustand der Luft für einen verlangten Zeitpunkt zu erfassen. Einen wesentlichen Vorzug in dieser Beziehung bietet das Thermo-Hygrometer, auch Psychrometer genannt.

Psychrometer. Von zwei ganz gleichgehenden in Fünftel-Grade getheilten Thermometern, die neben einander an demselben Gestelle befestigst sind, ist das Behälter des einen mit Mousselin umhüllt, der über und unter dem Behälter zusammengebunden, in Form eines Stranges in ein kleines mit reinem Wasser angefülltes Glasgefäfs hinabreicht. Der Mousselin saugt die Flüssigkeit auf und erhält dadurch das Thermometer-Gefäfs ungeachtet der eintretenden Verdunstung fortwährend benetzt. Dabei erniedrigt sich aber seine Temperatur, um so mehr, je rascher die Verdunstung vor sich geht, d. h. je trockener die Luft ist. Zuletzt wenn der fortdauernde Verlust an Wärme sich mit dem Zufluss von Aufsen (der in Folge der Abkühlung eintreten muss) ins Gleichgewicht gesetzt hat, muss das benetzte Thermometer eine beständige Temperatur annehmen: die der herrschenden Temperatur und Feuchtigkeits-Beschaffenheit der Luft entsprechende Verdunstungskälte. Von diesem Augenblick an beruht die Fortdauer der Verdunstung hauptsächlich auf derjenigen Wärme, welche das Wasser von der umgebenden Luftschicht empfängt, und die es mit dem Dampfe wieder zurückgiebt. Die Luft sättigt sich mit diesem Dampfe, während ihre Temperatur bis zur Verdunstungskälte herabsinkt. Die freie Wärme welche sie verlor, kommt also derjenigen gleich, die sie als gebundene Wärme wieder erhielt. Aus dem Wärmeverlust eines jeden mit dem nassen Thermometer in Berührung kommenden Lufttheilchens, eines Verlustes, wofür der Unterschied des Standes des trockenen und nassen Thermometers ($t - t'$) den Maafstab giebt, lässt sich daher die Dampfmenge berechnen, welche dieses Lufttheilchen (z. B. die Gewichtseinheit) noch aufnehmen musste, um den Sättigungspunkt zu erreichen. Hieraus kann alsdann der wirkliche Feuchtigkeitsgehalt der Luft oder die entsprechende Spannkraft leicht abgeleitet werden.

Als bekannt vorausgesetzt wird: die gebundene Wärme des Wasserdampfes (λ); die Dichtigkeit desselben (δ); die specifische Wärme der trockenen Luft (γ) und die des Dampfes ($\varkappa$); der Barometerstand (b); die der Verdunstungskälte t' entsprechende Spannkraft gesättigten Wasserdampfs (f').

August, der diese Rechnung zuerst mit vollständiger Berücksichtigung aller zusammentreffenden Einflüsse ausgeführt hat, giebt für die Spannkraft des in der Luft enthaltenen Dampfes die Formel: [1])

[1]) Pogg. Annal. B. 5. S. 80.

$$x = \frac{1 + \frac{\gamma}{\delta\lambda}(t - t')}{1 + \frac{\varkappa}{\lambda}(t - t')} f' - \frac{\frac{\gamma}{\delta\lambda}(t - t')}{1 + \frac{\varkappa}{\lambda}(t - t')} b. \quad (1)$$

Indem er dann $\lambda = 550$; $\delta = 0{,}6235$; $\gamma = 0{,}2669$ und $\varkappa$ annäherend $= \gamma$ setzte und alle sehr kleinen Gröfsen vernachlässigte, erhielt er:

$$x = f' - 0{,}00077832\,(t - t')\,b. \quad (2)$$

wo b den auf 0^0 des Quecksilbers reducirten Stand des Barometers bedeutet.

August selbst, Kämtz und Andere haben, um die Brauchbarkeit der Formel (2) zu prüfen, vergleichende Versuche mit dem Psychrometer und Daniell's Hygrometer angestellt und erhielten im Allgemeinen befriedigende Resultate. Gleichwohl bedurfte die Formel in theoretischer Beziehung einer Berichtigung, da wie man sieht, August die gebundene Wärme des Dampfes als einen beständigen Werth angenommen hat. Setzt man nun mit Regnault $\lambda = 610 - t'$; $\delta = 0{,}622$, so wird $x = f' - \frac{0{,}429\,(t - t')}{610 - t'}\,b.$ (3)
eine Formel, die, obschon vom theoretischen Standpunkte betrachtet richtiger als die vorhergehende, mit der Erfahrung weniger übereinstimmt. Sie liefert stets etwas zu grofse Spannkräfte.

Die ihr zu Grunde liegende Rechnung stützt sich auf zwei Voraussetzungen, welche nicht in aller Strenge als richtig angenommen werden können; dass nämlich die das nasse Thermometer umspülende Luft sich vollständig mit Dampf sättige, und dass alle hierzu verwendete Wärme von der Luft selbst genommen werde. Aber abgesehen davon, dass beide Voraussetzungen nicht ganz richtig sind, muss der hierdurch begangene Fehler je nach der Schnelligkeit der Luftbewegung und der Beschaffenheit der Wärme strahlenden Umgebung veränderlich seyn. Die in der Rechnungsformel enthaltene Constante bedarf daher für jeden Standort des Thermo-Hygrometers einer Berichtigung durch Vergleichung mit Daniell's oder Brunner's Hygrometer.

Die Formel (2) empfiehlt August insbesondere für den Fall, dass das Instrument frei steht und bei bewegter Luft doch keinem heftigen Winde ausgesetzt ist.

Absorptions-Hygrometer, insbesondere das Haar-Hygrometer. Alle Körper ohne Ausnahme besitzen das Vermögen, Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen, mehr oder weniger, je nach ihrer äufseren Beschaffenheit und Verwandtschaft zum Wasser. Manche Stoffe, wie concentrirte Schwefelsäure, Chlorcalcium, Aetzkalk u. a. m. saugen dasselbe mit solcher Begierde auf, dass man sie bekanntlich benutzen kann, um die Luft auszutrocknen. Bei der Mehrzahl der Körper gehört diese Einwirkung auf das Wassergas zu der Classe der Adhäsions- und Absorptions-Erscheinungen und richtet sich nach dem relativen Feuchtigkeitszustande der Atmosphäre. In ganz feuchter Luft, gleichgültig bei welcher Temperatur, nehmen alle derselben ausgesetzte Körper nach und nach das ihrer besonderen (hygroskopischen) Beschaffenheit entsprechende Maximum von Wasser auf; sie sättigen sich damit. Entfernt sich der Feuchtigkeitszustand der Atmosphäre vom Sättigungspunkte, so ver-

lieren auch die darin befindlichen Körper von ihrem Wassergehalte; sie trocknen so lange, bis ihr Absorptionsvermögen mit dem Expansivvermögen des eingesogenen Wassergases wieder im Gleichgewicht steht. In ganz trockener Luft, ihre Temperatur sey hoch oder niedrig, geht allmälig alles Wasser fort, das ein Körper eingesogen hatte. Temperaturhöhe hat nur das voraus, dass sie den Austrocknungsprocess beschleunigt.

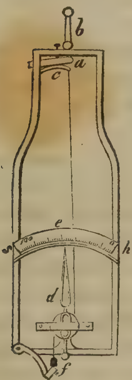
Mittelst eines Stromes trockener und zumal erwärmter Luft lassen sich daher die Körper eben so vollständig austrocknen, als mit Hülfe concentrirter Schwefelsäure unter der Luftpumpe. In einem Strome wasserhaltiger Luft, auch wenn man sie erwärmt, trocknen die Körper niemals ganz aus. Doch vermehrt die Wärme die relative Trockenheit der Luft und befähigt sie dadurch, anderen Körpern einen gröfseren Theil ihres Wassers zu entziehen.

Durch Wärme allein ohne Luftwechsel verlieren die Körper nur sehr unvollständig die ihnen anhängende Feuchtigkeit. Es ist einleuchtend, dass die hygroskopische Feuchtigkeit, welche die Körper aufnehmen, je nach dem Feuchtigkeitszustande der Luft und der Temperatur kleine Aenderungen ihres Gewichts herbeiführen muss, die häufig, z. B. bei genauem Abwiegen grofser Glasgefäfse, nicht unbeachtet bleiben dürfen.

Viele Körper vergröfsern durch Aufnahme des Luftwassers sehr bemerkbar ihren Umfang, und schwinden wieder, wenn sie es verlieren. Sie verändern daher ihren Umfang in dem einen oder andern Sinn, je nachdem die Luft feuchter oder trockener wird. Diese Eigenschaft verschiedener Stoffe ist häufig als ein Mittel benutzt worden, den Feuchtigkeitszustand der Luft unmittelbar zu erfahren. Man hat zu diesem Behufe die mannigfaltigsten Substanzen vorgeschlagen; allein alle solche Instrumente sind mehr Hygroskope als Hygrometer, weil ihre Anzeigen nicht vergleichbar sind.

Nur das von Saussure erfundene Haar-Hygrometer, Fig. 117, hat sich einen dauernden Ruf erworben, und ist in früheren Jahren sehr häufig von den Physikern gebraucht worden. Der wesentliche Theil desselben, ein Menschenhaar von ungefähr 24 Centimeter Länge, befindet sich in einem länglichen Rahmen von Messing. Das obere Ende des Haars ist eingeklemmt, der untere Theil schlingt sich um eine kleine äufsert leicht bewegliche Rolle von 5 Mm. Radius und wird durch ein anhängendes Gewicht gespannt, das nicht über 16 Centigramme betragen darf. Durch Feuchtigkeitsaufnahme verlängt sich das Haar; während es austrocknet, verkürzt es sich, und dreht die Rolle im entsprechenden Sinne. Die Rolle trägt einen Zeiger, der ihre Bewegungen theilt und dadurch an einem getheilten Kreisbogen die Verlängerungen und Verkürzungen des Haars bemerklich macht.

Fig. 117.



Das Menschenhaar, um es zu diesem Zwecke tauglich zu machen, muss zuvor durch Auskochen in schwacher alkalischer Lauge entfettet werden. Seine Fähigkeit, Feuchtigkeit aufzunehmen, wird dadurch ungemein begünstigt und es dehnt sich dabei um $\frac{1}{50}$ seiner Länge aus.

Der Punkt der gröfsten Feuchtigkeit wird bestimmt, indem man das Instrument in einer inwendig benetzten Glasglocke aufhängt. Dieser Punkt ist mit 100 bezeichnet.

Der Punkt der gröfsten Trockenheit findet sich, indem man statt des Wassers austrocknende Substanzen über die Glocke bringt, indem man sie z. B. über Chlorcalcium oder concentrirter Schwefelsäure abschliefst. Der Zeiger rückt im Sinne der Trockenheit langsam vorwärts; der Punkt, an welchem er endlich stehen bleibt, wird mit 0 bezeichnet.

Die Entfernung zwischen beiden Punkten wird in 100 gleiche Theile getheilt. Diese Unterabtheilungen bezeichnen aber keineswegs entsprechende Feuchtigkeitsstufen der Luft. Der Werth der einzelnen Grade muss vielmehr bei jedem Instrument durch besondere Versuche erst ausgemittelt werden, und diese Versuche müssen wiederholt werden, so oft man sich genöthigt sieht, das Haar durch ein anderes zu ersetzen; denn natürliche Beschaffenheit der Haare, Art der Zubereitung, Alter, äufsern einen so grofsen Einfluss auf ihr Verhalten, dass zwei Hygrometer, selbst wenn sie an den beiden Gränzpunkten 0 und 100° übereinstimmen, gleichwohl in den Zwischenabtheilungen sehr grofse Unterschiede darbieten können.

Gay Lussac hat zuerst eine ausführliche Vorschrift gegeben, um die Beziehungen der verschiedenen Hygrometertafeln zu den Sättigungsstufen der Luft aufzusuchen. Sein Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft des Wassers: dass die Spannkraft seiner Dämpfe bei unveränderter Temperatur sich vermindert, wenn fremdartige Stoffe, z. B. Kochsalz, darin aufgelöst werden. Die nach den Ergebnissen seiner Beobachtungen entworfene Tafel kann jedoch aus den vorher angeführten Gründen auf keine allgemeine Gültigkeit Anspruch machen, weshalb es unnöthig erscheint, dieselbe hier aufzunehmen.

Ueberdies ist das Haar-Hygrometer durch das Psychrometer, welches seiner ganzen Einrichtung nach einen weit unveränderlicheren Charakter besitzt und, einmal vergleichbar gemacht, hinsichtlich der Bequemlichkeit im Gebrauche nichts zu wünschen übrig lässt, sehr allgemein verdrängt worden; und dürfte auch seinen früheren Ruf trotz der neueren Empfehlungen Regnault's [1]) kaum wiedergewinnen. *B.*

Hygroskopische Feuchtigkeit nennt man das Wasser, welches die Körper, die einen mit gröfserer, die anderen mit geringerer Begierde aus der Luft aufsaugen, ohne sich eigentlich chemisch damit zu verbinden. (Siehe Hygrometrie.) *B.*

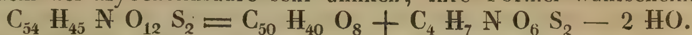
Hyocholalsäure s. Hyocholinsäure.

Hyocholeïnsäure. In der Schweinegalle findet sich neben Hyocholinsäure eine zweite schwefelhaltige Säure, in sehr geringer Menge, welche den Namen Hyocholeïnsäure erhalten hat. Sie ist bis jetzt noch nicht für sich dargestellt worden, sondern nur gemengt mit Hyocholinsäure, indem der trockene Gallenrückstand in Alkohol gelöst und durch Aether wieder niedergeschlagen wurde. Der Niederschlag, welcher ein Natronsalz ist, wird durch Salzsäure zersetzt. Man weifs bis jetzt nur, dass diese Säure beim Kochen mit Wasser oder mit Säuren und Alkalien, in Taurin und dieselben stickstofffreien Körper zerfällt,

---

[1]) Poggend. Annal. B. 65. S. 322.

welche man aus der Hyocholinsäure erhält. Das Verhalten dieser Säure ist dem der Hyocholinsäure sehr ähnlich, ihre Formel wahrscheinlich:



$$C_{54}\,H_{45}\,N\,O_{12}\,S_2 = C_{50}\,H_{40}\,O_8 + C_4\,H_7\,N\,O_6\,S_2 - 2\,HO.$$

Stkr.

Hyocholinsäure. Diese Säure macht, in Verbindung mit Natron, Kali und Ammoniak, den Hauptbestandtheil der Schweinegalle aus.

Formel: $C_{54}\,H_{43}\,N\,O_{10}$.

Zusammensetzung:

			In 100 Theilen:	
		Berechnet		Mittel d. Analysen.
54 Aeq.	Kohlenstoff	4050	70,28	70,08
43 »	Wasserstoff	537,5	9,33	9,63
1 »	Stickstoff	175	3,04	3,54
10 »	Sauerstoff	1000	17,35	16,75
		5762,5	100,00	100,00

Die Schweinegalle unterscheidet sich von den Gallen aller anderen Thiere dadurch, dass in ihr durch Essigsäure oder verdünnte Mineralsäure ein beträchtlicher Niederschlag entsteht und dies veranlasste schon Thénard[1]) dieselbe zu untersuchen. Derselbe nahm an, dass diese Galle nur aus Gallenharz (Choloïdinsäure) bestehe, während in den Gallen anderer Thiere bekanntlich, nach der Ansicht von Thénard, neben dem Gallenharz noch Picromel enthalten wäre. Diese Angabe wurde in neuerer Zeit durch eine Untersuchung von Gorup-Besanez[2]) bestätigt, der die in der Schweinegalle enthaltene Säure für Choloïdinsäure hielt, wonach demnach die Galle des Schweins frei von Stickstoff und Schwefel wäre; er stützte seine Ansicht hauptsächlich auf eine Elementaranalyse der Säure, welche ihm wirklich dieselben Zahlen wie die Choloïdinsäure lieferte.

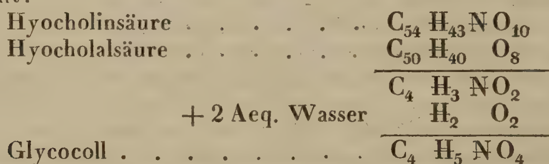
Eine bald darauf erschienene Untersuchung der Schweinegalle von Gundelach und Strecker[3]) zeigte indessen, dass die Säure der Schweinegalle zwar verschieden von den Säuren der Ochsengalle, aber doch stickstoffhaltig sey. Sie gaben ihr den Namen Hyocholinsäure (von ὗς, ὑος, Schwein und χολη, Galle). Zur Darstellung dieser Säure wird frische Schweinegalle im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, wobei der Gallenschleim ungelöst zurückbleibt und die alkoholische Lösung durch Thierkohle entfärbt, was indessen nie vollständig gelingt. Die filtrirte Lösung versetzt man hierauf mit Aether, der das hyocholinsaure Alkali fällt, während die Fette und das Cholsterin in Lösung bleiben. Der Niederschlag löst sich leicht in Wasser auf, und auf Zusatz von Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure fällt die Hyocholinsäure in Flocken heraus, die sich zu einer harzähnlichen Masse vereinigen. Man wäscht dieselbe mit Wasser ab, löst sie hierauf in Alkohol auf und fällt sie aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser, welche letztere Operation man am besten wiederholt. Sie besitzt alsdann folgende Eigenschaften. Es ist eine harzartige, weiſse oder

---

[1]) Memoires de Phys. et de Chim. de la Societé d'Arceuil. T. I. p. 23.
[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. XLIX. 156.
[3]) Annal. der Chem. u. Pharm. LXII. 205.

gelblich gefärbte Masse, welche in kochendem Wasser weich wird und sich darin in seidenglänzende Fäden ziehen lässt. Nachdem sie getrocknet worden, was bei 100⁰ nur langsam geschieht, ist sie spröde und pulverisirbar. Sie schmilzt dann erst weit über 120⁰. In Wasser ist sie nur wenig löslich; in concentrirten Säuren löst sie sich mit Leichtigkeit auf und wird durch Zusatz von Wasser wieder unverändert gefällt. Die mit Wasser befeuchtete Säure röthet Lackmuspapier. In Alkohol löst sie sich leicht auf; die Lösung reagirt sauer. In Aether ist sie nicht ganz unlöslich. In Ammoniak, kaustischen und kohlensauren Alkalien löst sie sich leicht auf; eine concentrirte Lösung von kaustischem oder kohlensaurem Kali oder Natron scheidet das gebildete Salz fast vollständig wieder ab. Ebenso wird durch schwefelsaure Alkalien oder Chlormetalle das hyocholinsaure Salz der zugesetzten Basis abgeschieden. Das auf Zusatz von Salmiak gefällte hyocholinsaure Ammoniak zeigt Spuren von Krystallisation. Mit Schwefelsäure und Zucker erwärmt giebt Hyocholinsäure eine purpurrothe Lösung.

Die Hyocholinsäure ist eine gepaarte Verbindung einer stickstofffreien Säure mit Glycocoll und verhält sich demnach der Cholsäure analog (siehe d. Art. Galle). Durch Kochen mit concentrirten Säuren oder Alkalien wird das Glycocoll abgeschieden und man erhält dabei zwei stickstofffreie Körper, die indessen noch nicht genauer untersucht sind. Beim Kochen mit Alkalien erhält man eine stickstofffreie Säure, Hyocholalsäure, deren Formel $C_{50}H_{40}O_8$ ist; dieselbe ist in Alkohol und in Aether löslich, unlöslich in Wasser; bleibt beim langsamen Verdunsten in krystallinischen Warzen zurück; die Formel des bei 100⁰ getrockneten hyocholalsauren Baryts ist: $C_{50}H_{40}O_8 . BaO$. Bei 180⁰ verliert dieses Salz 1 Aeq. Wasser und besitzt hierauf die Formel $C_{50}H_{39}O_7 . BaO$. Die Spaltung der Hyocholinsäure in Glycocoll und Hyocholalsäure findet demnach, ähnlich wie bei Hippursäure und Cholsäure, unter Zutritt von zwei Atomen Wasser Statt:



Hyocholinsäure	$C_{54}H_{43}NO_{10}$
Hyocholalsäure	$C_{50}H_{40}O_8$
	$C_4H_3NO_2$
+ 2 Aeq. Wasser	H_2O_2
Glycocoll	$C_4H_5NO_4$

Bei der Zersetzung der Hyocholinsäure mit concentrirter Salzsäure entstehen je nach der Dauer des Kochens mehrere stickstofffreie Körper neben Glycocoll. Der anfangs abgeschiedene, harzartige Körper ist eine Säure, die sich der Choloïdinsäure ähnlich verhält; nach längerem Kochen löst sich der abgeschiedene Körper in Ammoniak nicht mehr auf; von kochendem Alkohol wird er nur in geringer Menge aufgenommen, von Aether dagegen ziemlich reichlich. Seine Zusammensetzung muss durch die Formel $C_{50}H_{36}O_6$ dargestellt werden. Es ist daher ein dem Dyslysin aus Ochsengalle homologer Körper.

Auch bei der Zersetzung der Hyocholinsäure mit Salpetersäure treten ähnliche Producte wie bei der Choloïdinsäure auf. Das hierbei erhaltene Destillat enthält fette Säuren, die als Oeltropfen oben auf schwimmen und bei der Analyse gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffaequivalenten gaben. Aufserdem wurde ein schweres Oel erhalten, das mit Kali nitrocholsaures Kali und Cholacrol lieferte. Der Rück-

stand in der Retorte enthielt Oxalsäure und Cholsterinsäure; Choloïdinsäure konnte dagegen nicht aufgefunden werden *Stkr.*

Hyocholinsaure Salze. Die Hyocholinsäure besitzt in ihren Salzen dieselbe Zusammensetzung wie im freien Zustande, und ist demnach als wasserfreie Säure zu betrachten, wenn man nicht in sämmtlichen Salzen ein Aeq. Krystallwasser annehmen will, was wenig wahrscheinlich ist Die allgemeine Formel der hyocholinsauren Salze ist: $C_{54}H_{43}NO_{10}.MO$.

Die Salze mit alkalischer Basis sind in Wasser und Weingeist leicht löslich, in Aether unlöslich. Das Ammoniaksalz verliert beim Kochen mit Wasser allmälig Ammoniak und aus der sauer reagirenden Flüssigkeit scheidet sich die Säure mit einem geringen Ammoniakgehalt aus. Alle diese Salze lassen sich nicht krystallinisch erhalten. Sie besitzen einen äufserst intensiven rein bittern Geschmack. Die wässerige Auflösung der hyocholinsauren Alkalien zeigt folgende Reactionen. Mit Chlorcalcium entsteht ein weifser, flockiger Niederschlag, der sich beim Kochen mit viel Wasser löst und beim Erkalten theilweise wieder ausscheidet. Auf dieselbe Art verhält sich Chlorbarium und schwefelsaure Magnesia. Eisenchlorid giebt gelblich weifse Flocken, die beim Kochen rothbraun werden, Kupferoxydsalze einen bläulich weifsen Niederschlag; Sublimatlösung erzeugt einen weifsen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen gallertartigen Niederschlag, der beim Kochen sich flockig abscheidet; mit neutralem essigsaurem Bleioxyd bilden sie einen flockigen, weifsen Niederschlag, der beim Kochen nicht zusammenbackt; nach der Fällung reagirt die Flüssigkeit sauer, und auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein neuer Niederschlag. Mit Zinkchlorid und schwefelsaurem Manganoxydul entstehen weifse flokkige Niederschläge; mit salpetersaurem Silberoxyd ein weifser, gallertartiger Niederschlag, der sich ohne Bräunung in der Flüssigkeit kochen lässt, wenn kein Ueberschuss von Silberlösung zugesetzt wurde. Eine alkoholische Lösung von hyocholinsaurem Alkali giebt mit diesen Reagentien keinen Niederschlag.

Hyocholinsaures Natron erhält man ganz rein und farblos, wenn man frische Schweinegalle mit einer concentrirten Glaubersalzlösung versetzt und das abgeschiedene Natronsalz abfiltrirt, mit Glaubersalzlösung auswäscht und den Rückstand nach dem Trocknen in absolutem Alkohol löst. Die Lösung lässt beim Versetzen mit Aether das hyocholinsaure Natron in amorphen Massen fallen, das nach dem Trocknen bei 100⁰ ein weifses Pulver darstellt. Es wird an der Luft nicht feucht; auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es, brennt mit leuchtender, rufsender Flamme und hinterlässt eine schmelzbare Asche, die alkalisch reagirt und Cyansäure enthält.

Die alkoholische Lösung dieses Salzes wird durch einen Strom von Kohlensäure nicht getrübt. Formel des bei 110⁰ getrockneten Salzes: $C_{54}H_{43}NO_{10}.NaO$. Das Kalisalz verhält sich in jeder Beziehung dem vorhergehenden gleich.

Das Kalksalz lässt sich aus der gefärbten, gereinigten Schweinegalle durch Fällung mit Chlorcalcium farblos darstellen, wenn man die Vorsicht gebraucht, nicht Alles auszufällen, indem der Farbstoff zuletzt niederfällt. Eine alkoholische Lösung dieses Salzes wird durch einen Strom von Kohlensäure gefällt.

Das Silbersalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in kochendem. Nach dem Trocknen bei 100⁰, wobei es sich nicht schwärzt, besitzt es die Formel: $C_{54}H_{43}NO_{10} . AgO$. *Stkr.*

Hyoscyamin. Vegetabilische Salzbase, im Jahre 1833 von Geiger und Hesse im Hyoscyamus niger, dem schwarzen Bilsenkraut, entdeckt. Es ist wahrscheinlich auch in dem Hyoscyamus albus und anderen Bilsenkrautarten enthalten.

Am besten wird das Hyoscyamin aus dem Samen dargestellt, obwohl es auch in dem Kraute enthalten ist. Die zerquetschten Samen werden mit heifsem Weingeist, dem 2 Procent Schwefelsäure zugesetzt wurden, ausgezogen; die abgepresste Flüssigkeit versetzt man bis zu stark alkalischer Reaction mit zu Pulver gelöschtem Aetzkalk, filtrirt, übersättigt wenig mit Schwefelsäure, filtrirt und destillirt den Weingeist bis $\frac{1}{4}$ ab. Man verdünnt darauf den Rückstand mit Wasser, verjagt bei gelindester Wärme den Rest des Weingeistes, fügt vorsichtig eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali hinzu (wenn Trübung entsteht filtrirt man nochmals), setzt dann viel überschüssige kohlensaure Kalilösung zu und schüttelt mehrmals mit Aether, bis dieser nichts mehr aufnimmt. Letzterer, von der wässerigen Flüssigkeit abgenommen und abdestillirt, hinterläfst das Hyoscyamin im unreinen Zustande. Dies wird alsdann so lange mit Wasser versetzt, bis eine klare Lösung entsteht, die man mit ihrem doppelten Gewicht Aetherweingeist mischt, die Lösung mit Blutkohle digerirt, und der Aetherweingeist zuerst in gelinder Wärme und hernach der Rest des Lösungsmittels unter der Luftpumpe verdampft. Ist der Rückstand noch gefärbt, so löst man ihn nochmals in verdünnter Säure, setzt der Lösung eben so viel Alkohol zu, digerirt mit Blutkohle, zerlegt durch überschüssiges kohlensaures Kali, zieht das Hyoscyamin mit Aether aus und verfährt wie vorher.

Aus dem Safte des frischen Krautes der blühenden Pflanze erhält man es, wenn man denselben aufkocht, filtrirt, mit Kalk versetzt, dem Filtrat viel überschüssiges kohlensaures Kali zufügt, und das Hyoscyamin durch Schütteln mit Aether daraus aufnimmt. Auch aus dem trockenen Kraut, jedoch weniger vortheilhaft, lässt es sich erhalten, wenn man es mit säurehaltigem Weingeist auszieht.

Das Hyoscyamin krystallisirt in sternförmig vereinigten, seideglänzenden Nadeln, häufig aber erhält man es im farblos durchsichtigen amorphen Zustande als eine klebrige Masse. Trocken riecht es nicht, im feuchten, besonders unreinen Zustande riecht es sehr widerlich, betäubend, tabackähnlich. Es wirkt stark narkotisch, selbst tödtlich, ähnlich wie Nicotin. Es bewirkt starke langanhaltende Erweiterung der Pupille, wodurch es sich von letzterem unterscheidet. Trocken reagirt es nicht alkalisch, im feuchten Zustand färbt es geröthetes Lackmus bleibend blau. Es ist unveränderlich an der Luft, bei erhöhter Temperatur schmilzt es, fliefst wie Oel, und sublimirt theilweise unzersetzt. Auch beim Kochen mit Wasser verflüchtigt sich etwas und ertheilt dem Destillat seine Eigenschaften. An der Luft verbrennt es mit heller rufsender Flamme. Mit den Lösungen der Alkalien gekocht, wird es leicht braun und unter Ammoniakentwickelung vollständig zerlegt; in Wasser ist es, selbst im reinen Zustande, nicht schwer löslich, das unreine ist sehr leicht löslich, die Lösung reagirt stark alkalisch. In Aether und Weingeist ist es ebenfalls leicht löslich. Jodtinctur verdickt die ziemlich verdünnte Lösung

mit Kermesfarbe, Gallustinctur fällt weifse Flocken, Goldchlorür bildet damit einen weifsen Niederschlag, Platinlösung wird nicht gefällt.

Concentrirte Salpetersäure löst das Hyoscyamin ohne es zu färben, englische Schwefelsäure bräunt es.

Die Salze des Hyoscyamins sind im Einzelnen nicht näher untersucht. Man erhält sie durch Sättigen des reinen Alkaloids mit den verdünnten Säuren. Das schwefelsaure Salz ist krystallisirbar, luftbeständig. Sie sind geruchlos, scharf und widerlich schmeckend, leicht in Wasser und Weingeist löslich, sehr giftig. Aus sehr concentrirten Lösungen fällen fixe Alkalien das Hyoscyamin in fester Form. *V.*

Hypericum, -öl, -roth s. Johanniskraut.

Hyperoxyd (Superoxyd) s. Oxyde.

Hypersthen (von ὑπερ, über, und σθενος, kräftig, hinsichtlich der gröfseren Härte und des höheren specif. Gewichtes im Vergleich zur Hornblende, mit welcher Hypersthen früher verwechselt wurde) ist ein zur Gattung des Augit gehöriges Mineral, dessen nähere Zusammensetzung wir besonders durch Muir's Analysen kennen gelernt haben. Muir untersuchte 1) Hypersthen von der Paulsinsel, sogenannten Paulit, 2) Hypersthen von der Insel Skye, und 3) Hypersthen von der Baffinsbay. Der Thonerdegehalt dieser Hypersthene variirt zwischen 0 und 4,07 Procent, ihre mittlere Zusammensetzung ist:

Kieselerde	51,91
Thonerde	2,02
Kalkerde	2,41
Talkerde	18,64
Eisenoxydul	20,35
Manganoxydul	3,88
Wasser	0,33
	99,54

Wird die Thonerde als polymer-isomorph mit der Kieselerde betrachtet, also $3\,Al_2O_3 = 2\,SiO_3$ gesetzt (s. Hornblende), so ergiebt sich das Sauerstoff-Verhältniss $[SiO_3] : RO = 27{,}58 : 13{,}59$, welches äufserst nahe der Formel $3\,RO \,.\, 2\,[SiO_3]$ entspricht. Von dem gewöhnlichen Augit und dem Diallag unterscheidet sich der Hypersthen in chemischer Beziehung besonders durch seinen sehr geringen Kalk- und beträchtlichen Eisenoxydul-Gehalt. Eigentlich ist daher die Formel des Hypersthen $= \left.\begin{matrix} 3\,MgO \\ 3\,FeO \end{matrix}\right\} . \, 2\,[SiO_3]$. Eine Hypersthenart, in welcher der Eisenoxydul-Gehalt sein Maximum erreicht haben dürfte, ist der sogenannte Gedrit (s. d.). — Eine sehr charakteristische physische Eigenschaft des Hypersthen, welche die Unterscheidung dieses Minerals von anderen Augitarten sehr leicht macht, besteht in einem mehr oder weniger deutlichen kupferrothen metallischen Schimmer auf der deutlichsten Spaltungsfläche. Man hielt denselben lange Zeit für ein eigenthümliches optisches Phänomen. Neuere Untersuchungen [1]) haben jedoch gelehrt, dass dieser farbige Schimmer wahrscheinlich nur durch mikroskopische

[1]) Poggend. Annal. Bd. 64. S. 162.

Blättchen von Titaneisen hervorgebracht wird, welche parallel dem deutlichsten Blätterdurchgange in die Masse des Minerals eingewachsen sind, auf ganz ähnliche Weise wie der Eisenglanz im Sonnenstein (s. d.) vorkommt. Das beständige Zusammenvorkommen von Hypersthen und Titaneisen ist eine sehr merkwürdige Thatsache, welche durch A. Erdmann's interessante Beobachtung, dass alle in Schweden auftretende augitische Gesteine titaneisenführend sind, eine bedeutende Erweiterung erhält [1]. Man sehe ferner Hypersthenfels. *Th. S.*

Hypersthenfels ist der Name einer Gebirgsart, welche aus einem krystallinisch-körnigen Gemenge von Hypersthen und Labrador besteht. Als einen dritten wesentlichen Gemengtheil derselben kann man Titaneisen betrachten. Der Labrador pflegt vorzuherrschen und das Titaneisen nur in geringer Menge in den Hypersthen eingesprengt zu seyn (s. Hypersthen). Es giebt jedoch auch Hypersthenfels, welcher ganz mit gröſseren, zum Theil zu Krystallen ausgebildeten Titaneisenpartieen durchwachsen ist. Dies ist z. B. in dem groſsen Hypersthenfels-Districte, welcher sich an der Westküste Norwegens von Cap Lindesnos bis gegen Stavanger und Bergen heraufzieht, sehr häufig der Fall. Als accessorische Gemengtheile des Hypersthenfelses treten Schwefelkies, Glimmer, Hornblende, Olivin, Granat, Apatit u. s. w. hervor. Der Quarz ist ein völliger Fremdling in dieser Gebirgsart. Sein Vorkommen neben zwei basischen Silikaten, wie Hypersthen und Labrador, ist wohl chemisch unmöglich. — Den ganz feinkörnigen, dichten Hypersthenfels pflegt man mit dem Namen Diabas zu bezeichnen. Besonders durch Hausmann und Naumann ist diese Benennung in die Geognosie eingeführt worden. — Der Hypersthenfels gehört zu den weniger verbreiteten krystallinischen, ungeschichteten Gebirgsarten. Ausgezeichnete Vorkommnisse desselben sind auf der Pauls-Insel an der Labradorküste, zu Elfdalen in Schweden, an mehreren Orten in Norwegen, auf der Schottischen Insel Skye, im Cornwall, am Harz, in Schlesien u. s. w. *Th. S.*

Hypochlorige Säure, Hyposalpetersäure ff., syn. mit Unterchlorige Säure, Untersalpetersäure ff.

Hypopicrotoxinsäure s. Kokkelskörner und Picrotoxinsäure.

Hypostilbit s. Stilbit.

Hyraceum, syn. mit Dassipiss.

Hyssopin. Angeblich ein Alkaloid, welches Herberger in dem Kraute von *Hyssopus officinalis* gefunden hat, dessen Existenz aber nicht bestätigt ist. *Wp.*

Hyssop-Oel (*Ol. Hyssopi seu Issopi*), ätherisches, durch die Destillation von *Hyssopus officinalis* mit Wasser erhaltenes Oel; es ist im frischen Zustande gelb, wird mit der Zeit roth, schmeckt scharf und campherartig. *V.*

Hystatit s. Ilmenit.

---

[1] Kong. Vetensk. Acad. Handlingar. 1846.

Alphabetisches Register

zum

dritten Bande des Handwörterbuchs der reinen und angewandten Chemie.

H.

Berichtigungen.

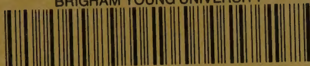
Seite 38, Zeile 22 von oben } statt Hämatogenkörper lies Blutbilder (Supplement).
» 119, » 15 » unten } statt Hämatogenkörper lies Blutbilder (Supplement).
» 89, » 7 » unten statt Aggregat lies Aggregatform.
» 184, » 11 » unten statt Holzessig lies Xylit.
» 443, » 13 » unten } statt $C_{20}H_{15}$ lies $C_{20}H_{7}$.
» 444, » 13 » » } statt $C_{20}H_{15}$ lies $C_{20}H_{7}$.

Verzeichniss der Herren Verfasser

der

Artikel im dritten Bande des Handwörterbuchs der Chemie.

Professor Dr. Buff in Gieſsen	bezeichnet:	*B.*
Professor Dr. Frerichs in Göttingen	»	*F.*
Professor Dr. Knapp in Gieſsen	»	*K.*
Dr. H. Kolbe in Braunschweig	»	*H. K.*
Professor Dr. von Liebig in Gieſsen	»	*J. L.*
Professor Dr. Marchand in Halle	»	*Md.*
Medicinalassessor Dr. Mohr in Coblenz	»	*Mr.*
Dr. Oehler in Aarau	»	*O—r.*
Professor Dr. Th. Scheerer in Freiberg	»	*Th. S.*
Professor Dr. Schnedermann in Chemnitz	»	*Schn.*
Dr. Staedeler in Göttingen	»	*Str.*
Dr. Strecker in Gieſsen	»	*Stkr.*
Professor Dr. Varrentrapp in Braunschweig	»	*V.*
Dr. E. Waidele in Wien	»	*Wd.*
Apotheker Weppen in Markoldendorf	»	*Wp.*
Professor Dr. Wiggers in Göttingen	»	*Wg.*
Professor Dr. Will in Gieſsen	»	*Wl.*
Professor Dr. Zamminer in Gieſsen	»	*Z.*


BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
3 1197 20986 0425

